

Universidade Nova de Lisboa

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Química



**Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de
matrizes zeolíticas**

Por

Margarida Simões Ferreira Proença

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientadores: Professora Doutora Ana Paula Carvalho

Professora Doutora Isabel Fonseca

Lisboa

2011

A presente Dissertação foi levada a cabo na Faculdade de Ciências da Faculdade de Lisboa, no grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes, em parceria com o grupo de Engenharia das Reacções (Departamento de Química, REQUIMTE) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Do presente trabalho resultou uma apresentação em poster na X Reunión del Grupo Espanol del Carbón em Girona, Espanha, em Maio de 2010.

COPYRIGHT

Autorizo os direitos de copyright da presente tese de mestrado, denominada “Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas”.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Quero agradecer às minhas orientadoras a Professora Doutora Ana Paula Carvalho e a Professora Doutora Isabel Fonseca por me terem aceite como aluna de mestrado e pelo seu entusiasmo, apoio, disponibilidade, partilha de conhecimentos, partilha de vida, foi um privilégio ter oportunidade de as conhecer e trabalhar com ambas. O facto de o meu trabalho de investigação poder ser desenvolvido em paralelo com uma componente humana maravilhosa, contribuiu grandemente para que, para além do gosto pelo trabalho científico desenvolvido, este fosse desenvolvido com vontade e com um sorriso e boa disposição. Para isso contribuíram também todas as pessoas que conheci na FCUL, em especial as minhas colegas de laboratório, Terese, Martinha, Ana Sofia, Cristina, Susana. Fizem dos meus dias, dias melhores. Foi um privilégio conhecer-vos, e agradeço toda a atenção, disponibilidade, brincadeiras, tudo! Nunca poderia imaginar que seria tão bem recebida, num local onde não conhecia ninguém. Muito Obrigada por me fazerem sentir em casa. À Terese e à Martinha, um abraço mais que especial, estiveram lá desde o início e a vocês devo o meu sorriso ao chegar de manhã ao laboratório e dar de caras com o sol a entrar por aquela JANELA ☺. Não posso deixar de referir e agradecer em particular também à Sara Fernandes pois embora nos tenhamos cruzado durante um curto espaço de tempo, eu a chegar e ela a partir, foi uma querida e sempre disponível para qualquer dúvida, e ao Nuno Neng que me ajudou com essa bela ferramenta que é o Endnote. À Ana Sofia, que conheci mais tarde, um Obrigada, pela partilha de vida, alguns conselhos e um bom dia sempre bem-disposto. À Cristina, sempre atenta e que se preocupa e se lembra de tudo o que falamos, muito obrigada pela companhia e pela partilha de vida.

O momento em que agora me encontro é o culminar de vários anos de trabalho, de estudo, de aprendizagem... Tem sido um longo percurso académico. Todas as pessoas que se cruzaram comigo ao longo de todo este tempo e com quem aprendi, com quem estudei, com quem sorri, com quem partilhei vitórias e fracassos, os meus, os deles, os nossos. Todos influenciaram a pessoa que sou e que agora chega finalmente a esta meta. Todos os meus colegas e amigos da FCT. Há tanta gente a quem quero expressar o meu MUITO OBRIGADA, é uma gratidão conhecer-vos a todos, e ter a vossa amizade. Um agradecimento especial à Rachel, pelas nossas conversas intermináveis, pelos longos dias de estudo “pó binte!”, pelos conselhos e desabaços; ao Fábio, pela amizade de que já perdi a conta dos anos, as conversas sem fim e sobre todo e qualquer assunto, as palhaçadas e gargalhadas, e apoio, e o sorriso boa energia que tens sempre e que tiveste sempre que precisei; à Telma, e à sua força e todos os momentos que partilhamos desde o momento que entramos na FCT. A juntar a todas estas pessoas mais que especiais, todos os meus amigos de Linda-a-Velha, eternas amizades, à Joana, à Jessica, à Raquel. À Vânia, não há palavras para descrever todo o apoio que me deu, a minha gratidão transcende-me Amiga! Quero também, formalmente agradecer ao meu amigo Ruben Freire, que antes e depois da FCUL sempre foi um companheiro, um amigo verdadeiro e sincero, obrigada!

Para além destas pessoas, quero fazer um agradecimento ao Paulo Neves, pois é ao Paulo que devo a ideia subjacente a este trabalho. Agradeço a partilha de ideias e a disponibilidade para ajudar que sempre demonstrou. À Doutora Inês Matos, sempre

disponível para ajudar e a quem agradeço a realização de todos os ensaios de caracterização e de catálise efectuados na FCT.

Um agradecimento também à Doutora Isabel Nogueira, do IST, pelas imagens TEM das amostras preparadas. À Engenheira Ângela Nunes, do ISEL, pela realização da calcinação na preparação do zeólito HY.

Um agradecimento muito especial ao Nuno Figueiredo, pelo apoio e incentivo que demonstrou nestes anos, a nunca desistir, pela alegria com que coloriu os momentos de cansaço ou de estudo e por partilhar profundamente das minhas alegrias e vitórias.

E por fim, mas o mais importante, o meu eterno agradecimento aos meus Pais, António e Maria José, por me darem a oportunidade de ter uma formação superior, e pela motivação, incentivo e alegria com que sempre pautaram a minha vida. Este trabalho é dedicado a eles, pois sei que a minha alegria profunda é também a deles.

Sumário

Este trabalho foi desenvolvido em duas vertentes. Numa primeira fase, foram preparados carvões activados a partir de biomassa. Foi estudada a utilização de borras de café como precursor e recorreu-se ao carbonato de potássio como agente activante.

Numa segunda fase foram preparados carvões activados a partir de matrizes zeolíticas. Seguindo os procedimentos da literatura preparam-se dois tipos de amostras: usando a estrutura NaY como molde e o álcool furfurílico como precursor de carvão e usando a estrutura HY como molde e um polímero fenol-formaldeído como precursor de carvão

As amostras foram caracterizadas por adsorção de N₂ e de CO₂, difracção de raios X, espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa, microscopia electrónica de transmissão, pH_{PZC}, dessorção a temperatura programada e microanálise elementar.

Os carvões obtidos a partir da biomassa, revelaram uma natureza microporosa, e áreas específicas aparentes que rondam os 1500 m²/g. Algumas amostras foram usadas como catalisadores na reacção de abertura de anel do óxido de estireno, mostrando boas propriedades catalíticas, isto é conversões e selectividade elevadas.

Relativamente aos carvões obtidos a partir de matrizes zeolíticas, de um modo geral reproduziram-se os resultados da literatura, tendo-se em alguns casos obtido materiais com áreas superficiais aparentes mais elevadas que as descritas.

Palavras-Chave: carvões activados; microporos; biomassa; zeólito Y;

Abstract

Carbon materials were prepared using as precursor biomass and using Y zeolite as template. In the former process, spent coffee grounds were used as precursor and K_2CO_3 as the chemical activation agent. In the latter, two experimental procedures, selected from the literature, were followed. One is based on the use of poly-furfuryl alcohol as precursor and NaY as matrix and in the other, phenol formaldehyde polymer and HY zeolite were the precursor and the template, respectively.

The characterization of the carbons materials samples included N_2 and CO_2 adsorption, measurement: X-ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Transmission Electron Microscopy, Elemental Analysis, pH at point zero charge and Temperature Programmed Desorption.

It was found that activated carbons prepared from biomass have a high amount of micropores with BET surface area around $1500\text{ m}^2/\text{g}$. A sample which the surface was functionalized was tested in ring open reactions of epoxides, and excellent results of conversion and selectivity, both close to 100%, were obtained.

Carbon materials prepared through Y zeolite templates have in general properties comparable to those found in the literature. A sample with BET surface area larger than the published data was obtained.

Key-Words: Activated carbons; micropores; biomass; Y zeolite;

Lista de abreviaturas e Acrónimos

AF - Álcool Furfúrico

BDDT - Brunauer, Deming, Deming, Teller

BET - Brunauer, Emmett, Teller

DR - Dubinin-Raduskhevich

DRX - Difracción de Raios X

FAU - Estrutura faujasítica

I.U.P.A.C. - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

TEM - Microscopia Electrónica de Transmissão

TPD - *Temperature Programmed desorption* - Dessorção a Temperatura Programada

XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - Espectroscopia de fotoelectrões de Raios-X

PZC - *Point of Zero Charge* - Ponto de carga zero

Lista de Símbolos

α_s - Valor correspondente a $n^{\text{ads}}/n_{0,4}$

β - Coeficiente de afinidade

λ - Comprimento de onda

θ - Ângulo de Bragg

A_{BET} - Área superficial aparente, determinada pelo método BET

a_m - Área média ocupada por uma molécula de adsorvato, na monocamada

B - Constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente, obtida pela equação DR

b - Ordenada na origem

c - Constante da equação BET

d - Distância interplanas

E_0 - energia característica de adsorção obtida pela equação de DR

E_1 - Calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida

E_L - Calor de condensação de vapor

m - Declive

N_A - Número de Avogadro

n^{ads} - quantidade adsorvida à pressão p

n_m^a - Quantidade adsorvida numa monocamada

p - Pressão

p/p° - Pressão relativa

p° - pressão de saturação do gás ou vapor

R - Constante dos gases ideais

T - Temperatura

V^{ads} - Volume adsorvido

$V_{DR(N_2)}$ - volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

$V_{DR(CO_2)}$ - volume microporoso obtido pela equação DR aplicada aos dados de adsorção de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$

V_{Meso} - Volume mesoporoso

V_{Total} - Volume poroso total

$V_{\alpha Super}$ - Volume supermicroporoso

$V_{\alpha Total}$ - Volume microporoso total

$V_{\alpha Ultra}$ - Volume ultramicroporoso

w_0 - Volume microporoso obtido pela representação gráfica da equação DR

w^{ads} - Volume ocupado pela fase adsorvida

Índice

AGRADECIMENTOS	III
SUMÁRIO	V
LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS.....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS	VIII
ÍNDICE.....	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS	XV
I. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO	1
I.1. CARVÕES ACTIVADOS	1
I.1.1. Estrutura	1
I.1.2. Preparação de carvões activados	3
I.1.1.2. Carvões activados preparados a partir de biomassa.....	5
I.1.3. Carvões activados preparados a partir de uma matriz	5
I.1.4. Catálise	7
I.1.4.1. Reacções de abertura de anel de epóxidos.....	9
I.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES ACTIVADOS	12
I.2.1. Adsorção de gases.....	12
I.2.1.1. Isotérmicas de adsorção.....	14
I.2.1.2. Histerese e condensação capilar.....	16
I.2.1.3. Métodos de análise das isotérmicas de adsorção	18
I.2.1.3.1. Modelo e equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET)	18
I.2.1.3.2. Método α_s	20
I.2.1.3.3. Equação de Dubinin-Radushkevich (DR).....	22
I.2.2. pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}).....	23
I.2.3. Dessorção a temperatura programada	24
I.2.4. Análise elementar.....	26
I.2.5. Difracção de raios X.....	27
I.2.6. Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa.....	28
I.2.7. Microscopia electrónica de transmissão	28
II. PREPARAÇÃO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ACTIVADOS A PARTIR DE BIOMASSA	30
II. 1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	30
II.1.1. Impregnação e activação.....	30
II.1.2. Lavagem	31
II.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33

II.2.1. Adsorção de gases	33
II.2.1.1. Adsorção de N ₂ a -196 °C	33
II.2.1.2. Adsorção de CO ₂ a 0 °C.....	34
II.2.2. pH no ponto de carga zero (pH _{PZC})	35
II.2.3. Dessorção a Temperatura Programada.....	35
II.2.4. Microanálise Elementar.....	36
II.2.5. Ensaios catalíticos.....	36
III. PREPARAÇÃO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES ACTIVADOS USANDO COMO MATRIZ O ZEÓLITO Y	38
III.1. CARVÕES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DO ZEÓLITO NaY.....	38
III.1.1. Impregnação e polimerização do precursor de carvão.....	38
III.1.2. Carbonização	40
III.1.3. Remoção da matriz zeolítica e lavagem do carvão	40
III.2. CARVÕES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DO ZEÓLITO HY.....	42
III.2.1. Preparação do zeólito HY.....	42
III.2.2. Preparação do compósito zeólito-polímero.....	42
III.2.3. Cross-link do polímero e calcinação.....	43
III.2.4. Remoção da matriz zeolítica e lavagem do carvão	44
III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
III.3.1. Difrração de raios X.....	44
III.3.2. Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa	45
III.3.3. Microscopia electrónica de transmissão.....	45
IV. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	46
IV. 1. APLICAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DAS ISOTÉRMICAS	46
IV.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES PREPARADOS A PARTIR DE BIOMASSA	51
IV.2.1. Ensaios de adsorção	51
IV.2.2. Análise Elementar	58
IV.2.3. pH _{PZC}	59
IV.2.4. Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	59
IV.2.5. Ensaios catalíticos.....	61
IV.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES PREPARADOS A PARTIR DE UMA MATRIZ DE ZEÓLITO Y	65
IV.3.1. Caracterização dos carvões preparados a partir do zeólito NaY.....	65
IV.3.2. Caracterização dos carvões preparados a partir do zeólito HY.....	71
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	78
BIBLIOGRAFIA.....	81
ANEXOS.....	I
ÍNDICE DE TABELAS DOS ANEXOS	I

Índice de Figuras

Figura I. 1 – Representação da secção transversal de um hipotético material poroso com (a) poro fechado; (b) poro aberto numa extremidade, poro cego, poro em forma de “tinteiro” ou “garrafa”; (c) poro aberto em forma de cilindro; (d) poro aberto em forma de fenda; (e) poro aberto que atravessa o material; (f) poro aberto numa extremidade ou poro cego; (g) rugosidade da superfície externa do material [2].	2
Figura I. 2 – Representação da estrutura porosa de um carvão activado [3].	3
Figura I. 3 - (a) Representação esquemática da supercavidade da estrutura porosa do zeólito Y (FAU), (b) representação dos canais interligados do zeólito Y.	6
Figura I. 4 – Representação do processo de preparação de carvão activado a partir de uma matriz zeolítica.	7
Figura I. 5 – Esquema da reacção genérica da alcoólise do óxido de estireno.	10
Figura I. 6 – Mecanismos de reacção de abertura de anel do óxido de estireno utilizando um catalisador básico.	10
Figura I. 7 – Mecanismo reaccional de abertura do anel de epóxido utilizando um catalisador ácido.	11
Figura I. 8 – Classificação da IUPAC para as isotérmicas de adsorção de gases (adaptada de [30]).	15
Figura I. 9 – Classificação dos ciclos de histerese (processos de adsorção-dessorção irreversíveis), de acordo com a IUPAC (adaptado de [30]).	17
Figura I. 10 – Representação α_s hipotética para adsorventes microporosos.	21
Figura I. 11 – Esquema da representação α_s .	21
Figura I. 12 - Grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos carvões activados e libertados por dessorção, a temperatura programada, na forma de CO ou CO ₂ .	26
Figura II. 1 – Representação esquemática da montagem para carbonizações sob fluxo de azoto.	31
Figura II. 2 – Perfil térmico das activaões.	31
Figura II. 3 – Equipamento ASAP 2010.	33
Figura II. 4 – Instalação volumétrica para estudos de adsorção (FCUL), onde foram realizados os ensaios de adsorção de CO ₂ a 0 °C.	34
Figura III. 1 –Preparação da amostra (a) NaY_AF_A e (b) NaY_AF_B, sob agitação.	39
Figura III. 2 – Amostra (a) NaY_AF_A e (b) NaY-AF_B, após lavagem com tolueno e secagem em estufa a 100 °C.	39
Figura III. 3 - Perfil térmico da polimerização do álcool furfurílico no zeólito NaY.	40
Figura III. 4 - Perfil térmico de carbonização para a obtenção do carvão a partir dos compósitos zeólito NaY/álcool furfurílico.	40
Figura III. 5 – (a) Montagem usada para a reacção de polimerização; (b) pormenor da montagem.	43
Figura III. 6 - Perfil térmico de <i>cross-link</i> do polímero.	43

Figura III. 7 - Perfil térmico da calcinação do polímero.....	44
Figura IV. 1 - Isotérmica de adsorção de N ₂ a -196 °C da amostra NL/1:1/700. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (◇) e a cheio (◆).....	46
Figura IV. 2 - Representação gráfica da aplicação da equação de BET para a amostra NL/1:1/700.	47
Figura IV. 3 - Representação gráfica da curva α_s da amostra NL/1:1/700.	49
Figura IV. 4 - Representações DR correspondentes à análise das isotérmicas de adsorção de (a) azoto a -196 °C e (b) CO ₂ a 0 °C na amostra NL/1:1/700.	50
Figura IV. 5 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C (a) efeito do tipo de borra de café utilizada; (b) efeito da temperatura de activação; (c) efeito da variação da razão K ₂ CO ₃ :biomassa. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio e cheio.	51
Figura IV. 6 - Isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostras NL/1:1/700(HNO ₃). Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (□) e cheio(■).....	55
Figura IV. 7 - Isotérmicas de adsorção de CO ₂ a 0 °C das amostras preparadas a partir de biomassa.	56
Figura IV. 8 - Quantidade de grupos funcionais contendo oxigénio, determinada pela integração das curvas de CO ₂ e CO obtidas no espectro de TPD, usando uma função Gaussiana múltipla [34, 37].	61
Figura IV. 9 - Comparação da utilização de diferentes massas de catalisador, aplicadas à reacção de abertura de anel do óxido de estireno, utilizando como álcool o etanol.	62
Figura IV. 10 - Comparação da utilização do etanol e do butanol como reagentes da reacção, utilizando a mesma massa de catalisador (0,050 g).	62
Figura IV. 11 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras NaY_AF_A e NaY_AF_B. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (◇ e △) e cheio(◆ e ▲).	66
Figura IV. 12 - Distribuição de tamanho de poros das amostras NaY_AF_A e NaY_AF_B, obtida pelo método DFT aplicado às isotérmicas de adsorção de N ₂ a -196 °C.	68
Figura IV. 13 - Difractograma de raios X do zeólito NaY, dos carvões NaY_AF_A e NaY_AF_B e da amostra NaY_AF_A antes de ser carbonizada.....	69
Figura IV. 14 - Espectros de Infravermelho do zeólito NaY, do carvão NaY_AF_B e da amostra NaY_AF_B antes de ser carbonizada.....	70
Figura IV. 15 - Imagens obtidas por TEM dos carvões preparados a partir do zeólito NaY (a) amostra NaY_AF_A (b) pormenor da amostra NaY_AF_A (c) amostra NaY_AF_B (d) pormenor da amostra NaY_AF_B.....	71
Figura IV. 16 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras HY_FF_500 e HY_FF_900. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (□ e ○) e cheio(■ e ●).	72
Figura IV. 17 - Distribuição de tamanho de poros das amostras HY_FF_500 e HY_FF_900, obtida pelo método DFT aplicado às isotérmicas de adsorção de N ₂ a -196 °C.	74

Figura IV. 18 - Difractograma de raios X do zeólito HY, dos carvões HY_FF_500 e HY_FF_900 e do compósito HY_FF.	75
Figura IV. 19 - Espectros de infravermelho do zeólito HY e do carvão HY_FF_900	76
Figura IV. 20 - Imagens obtidas por TEM dos carvões preparados a partir do zeólito HY (a) amostra HY_FF_500 (b) pormenor da amostra HY_FF_500 (c) amostra HY_FF_900 (d) pormenor da amostra HY_FF_900.....	77

Índice de Tabelas

Tabela I. 1 – Grupos funcionais e respectiva temperatura de decomposição por dessorção a temperatura programada e gás libertado [34].	25
Tabela II. 1 – Designação das amostras de carvão preparadas a partir de biomassa por activação química com carbonato de potássio.	32
Tabela III. 1 – Parâmetros de preparação das amostras feitas a partir de zeólito NaY e álcool furfurílico.	41
Tabela IV. 1. - Parâmetros texturais das amostras obtidas a partir de biomassa.	54
Tabela IV. 2 – Volumes porosos obtidos a partir da aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de CO ₂ a 0 °C e às isotérmicas de N ₂ a -196 °C.	58
Tabela IV. 3 – Resultados obtidos na análise elementar (% em massa) das amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO ₃).	59
Tabela IV. 4 – Resultados obtidos nos ensaios de TPD das amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO ₃).	60
Tabela IV. 5 – Conversão e selectividade para a reacção de abertura de anel do óxido de estireno, para os diferentes ensaios realizados.	63
Tabela IV. 6 – Características texturais das amostras NaY_AF_A e NaY_AF_B	67
Tabela IV. 7 - Características texturais das amostras HY_FF_500 e HY_FF_900 e do zeólito HY.	73

I. Estudo Bibliográfico

I.1. Carvões Activados

A síntese de carvões activados é um tema de investigação muito importante devido às características que estes materiais apresentam, relacionadas com a sua estrutura porosa e a sua química superficial.

As diversas aplicações deste tipo de materiais dependem das propriedades físicas e químicas da sua superfície nomeadamente, da distribuição de tamanho de poros, área superficial específica e volume poroso.

Estas propriedades, conjugadas com a crescente preocupação ambiental, resultam na aplicação industrial destes materiais em processos de purificação, separação e recuperação. Nestes processos os carvões activados são usados como adsorventes, podendo também em outras aplicações ser empregues como suporte de catalisadores.

No entanto, o seu uso como catalisador tem vindo a adquirir uma relevância cada vez maior, devido a serem materiais muito porosos, apresentando áreas específicas elevadas, serem muito estáveis termicamente e poderem ser obtidos a partir de diversos resíduos, nomeadamente resíduos lignocelulósicos.

I.1.1.Estrutura

Os carvões activados são materiais constituídos maioritariamente por carbono e pequenas quantidades de heteroátomos tais como o hidrogénio, oxigénio, enxofre e azoto. Estes materiais têm uma estrutura porosa formada por poros de diferentes dimensões, originando uma área específica e uma capacidade de adsorção muito particulares. Além disso, os heteroátomos presentes na constituição do carvão activado

podem ou não dar origem a grupos funcionais, e a sua presença ou ausência na superfície do carvão conferem-lhe propriedades químicas relevantes.

Por serem materiais com diversas características e propriedades é essencial que a sua caracterização seja exaustiva e a mais completa possível. Para tal deverão ser caracterizados texturalmente tendo em vista a determinação da área específica, volume poroso e distribuição de tamanho de poros. Devido à formação dos grupos funcionais na superfície dos carvões activados, estes deverão ser caracterizados utilizando técnicas adequadas à identificação desses grupos, tais como TPD, XPS, análise elementar, entre outras.

Na Figura I.1 apresentam-se os vários tipos de poros que, segundo a IUPAC [1], podem ser encontrados na estrutura dos carvões activados.

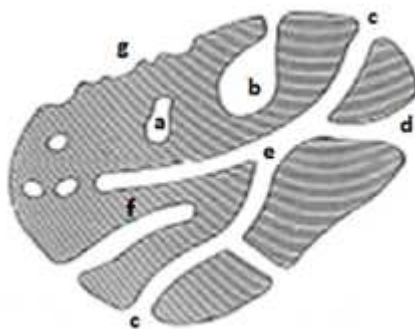


Figura I. 1 - Representação da secção transversal de um hipotético material poroso com (a) poro fechado; (b) poro aberto numa extremidade, poro cego, poro em forma de “tinteiro” ou “garrafa”; (c) poro aberto em forma de cilindro; (d) poro aberto em forma de fenda; (e) poro aberto que atravessa o material; (f) poro aberto numa extremidade ou poro cego; (g) rugosidade da superfície externa do material [2].

A porosidade de um material pode ser classificada, segundo a IUPAC, como microporosa, meso ou macroporosa. Os microporos apresentam aberturas inferiores a 2 nm, enquanto que os mesoporos apresentam aberturas entre 2-5 nm e os macroporos são constituídos por poros com aberturas superiores a 50 nm [1]. Estes três tipos de poros encontram-se geralmente interligados, como pode ser observado na representação da Figura I.2.

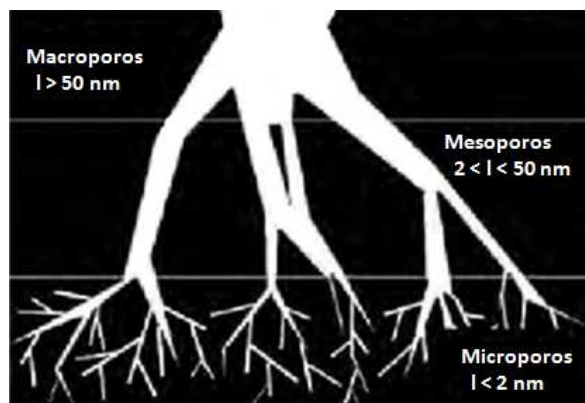


Figura I. 2 – Representação da estrutura porosa de um carvão activado [3].

Os microporos constituem a parte principal da área interna de um carvão activado e, em ensaios de adsorção, são preenchidos a pressões relativas baixas. Os microporos dividem-se em duas categorias, ultramicroporos, para poros com dimensões menores que 0,7 nm e supermicroporos, onde se enquadram os poros de dimensão 0,7-2 nm.

1.1.2. Preparação de carvões activados

Os carvões activados podem ser produzidos a partir de um material sólido, de origem natural ou sintética, desde que apresente um elevado teor de carbono. Este material é sujeito a tratamentos de modificação, a altas temperaturas, que permitem realizar uma decomposição controlada do sólido, promovendo o desenvolvimento de porosidade onde inicialmente se encontrava a massa de sólido [3].

As propriedades e características dos carvões activados vão depender do tipo de material utilizado e dos processos químicos e de transformação a que este for sujeito.

Os métodos de preparação de carvões activados podem dividir-se em duas categorias: a activação física e a activação química.

- ♦ A activação física envolve a carbonização térmica da matéria-prima sob atmosfera inerte seguida da activação térmica da mesma. O passo de carbonização implica a libertação de compostos voláteis resultantes da remoção de alguns heteroátomos, e tem como objectivo o enriquecimento da matriz de carbono, criando uma estrutura porosa pouco desenvolvida. A activação consiste na gaseificação do carbonizado, com um agente oxidante (dióxido de carbono,

vapor de água, ar, oxigénio), numa gama de temperaturas entre 800-1000 °C, levando a um acentuado desenvolvimento da porosidade.

- ◆ A activação química implica a carbonização de uma mistura de matéria-prima com um agente activante, sob atmosfera inerte, a temperaturas entre os 400 e os 1000 °C, seguida da remoção de compostos químicos por lavagem minuciosa do material obtido.

A vantagem da activação química relativamente à activação física, está relacionada com a obtenção de rendimentos superiores, resultantes do facto de a activação química se processar numa única etapa. Além disso realiza-se a temperaturas de activação mais baixas, o que permite o desenvolvimento de porosidade a temperaturas inferiores do que no processo da activação física [1]. Por outro lado, o processo de activação química exige que seja feita uma lavagem após a activação para que o agente activante seja eliminado assim como os produtos resultantes da degradação.

O agente activante usado na activação química pode ser o cloreto de zinco [4], o ácido fosfórico [5-7], o hidróxido de potássio [8-10] ou o carbonato de potássio [11, 12], entre outros. A utilização do ZnCl_2 ou do H_3PO_4 como agente activante, apesar de permitir a obtenção de carvões activados com uma porosidade bem desenvolvida e área superficial específica elevada, tem vindo a ser descontinuada devido a problemas de contaminação ambiental derivados aos resíduos de zinco e da eutrofização provocada pelos compostos de fósforo. O KOH, apesar de permitir obter carvões com elevada capacidade de adsorção, é uma substância perigosa e corrosiva, o que não contribui para a massificação da sua utilização actualmente.

Relativamente ao K_2CO_3 tem a vantagem de ter um custo relativamente baixo e de não ser considerado uma substância perigosa. Por esta razão no presente estudo foi usado o carbonato de potássio como agente activante em detrimento dos restantes.

I.1.1.2. Carvões activados preparados a partir de biomassa

Tal como foi referido anteriormente, os carvões activados podem ser preparados a partir de qualquer material com uma composição rica em átomos de carbono. É conveniente que a matéria-prima escolhida tenha um custo extremamente reduzido ou que seja um resíduo que possa ser reaproveitado.

Existe uma vasta gama de materiais que têm vindo a ser utilizados como precursores na síntese de carvões activados, entre eles, sub-produtos agrícolas [13-15], caroços de azeitona [16-18], de pêssego [13, 14, 17, 19-21], cascas de amêndoa [16], de arroz [14] ou resíduos de café [22].

O processo de preparação dos carvões activados é dispendioso, uma vez que decorre a temperaturas elevadas, encarecendo a exigência energética, e o rendimento obtido é baixo, derivado da perda de massa significativa que ocorre durante o processo de activação. Por este motivo o material de partida deve ser barato, sendo uma vantagem usar como precursores desperdícios agrícolas ou industriais.

A valorização de um resíduo sólido tem impacto do ponto de vista ambiental e económico, pois permite obter um material de alto valor acrescentado.

Neste estudo usou-se como precursor de carvão activado borras de café, uma vez que é um material orgânico, rico em carbono e de fácil obtenção.

I.1.3. Carvões activados preparados a partir de uma matriz

Os zeólitos são materiais inorgânicos que apresentam uma rede tridimensional de canais e poros, cuja forma e dimensões se encontram bem definidas, resultado da sua organização espacial. Devido à presença destes canais, e da sua configuração, os zeólitos têm vindo a revelar-se materiais adequados a serem utilizados como matriz inorgânica na síntese de carvões activados.

Esta metodologia de preparação dos carvões activados implica que o espaço livre existente na matriz zeolítica seja preenchido com um composto rico em átomos de carbono, o qual dá origem ao carvão activado após a etapa de carbozinação. Depois da remoção da matriz com ácido, cria-se uma estrutura porosa que reproduz a estrutura espacial inicialmente observada no zeólito [23].

O uso de zeólitos para a produção de novos materiais de carbono pode dar origem a materiais microporosos ou mesoporosos, dependendo do “template” utilizado. Na literatura encontram-se vários estudos sobre o uso do zeólito Y [23-25], zeólito β [23, 26], mordenite [26], zeólito L [23, 26] e ZSM-5 [26] para a preparação de carvões activados e as diferenças estruturais que se observam consoante o zeólito usado como “template”.

No presente trabalho, foi utilizado o zeólito NaY, assim como a sua fórmula ácida, HY para a preparação de carvões activados.

O zeólito Y, também denominado por zeólito FAU, apresenta uma estrutura porosa constituída por supercavidades de diâmetro interno de 13 Å, que se encontram ligadas a quatro outras cavidades por passagens circulares com diâmetro de 7,4 Å (Figura I.3.(a)) (o que vai permitir o acesso das moléculas das espécies que vulgarmente se utilizam como precursores de carvão). A estrutura porosa cria uma complexa rede de canais interconectando as cavidades entre si (Figura I.3.(b)) sendo esta a razão pela qual este zeólito assume uma posição de destaque na síntese de carvões porosos.

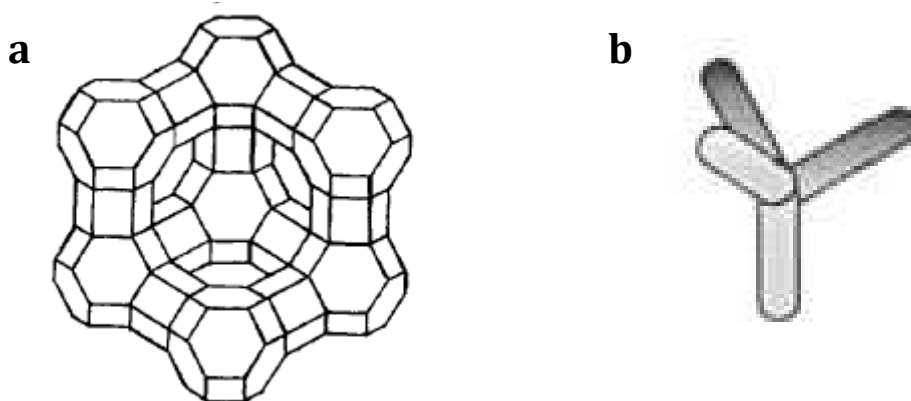


Figura I. 3 - (a) Representação esquemática da supercavidade da estrutura porosa do zeólito Y (FAU), (b) representação dos canais interligados do zeólito Y.

Ao preencher a matriz zeolítica com uma fonte de carbono, e após o processo de calcinação e lavagem desse composto é possível obter uma estrutura carbonácea estruturada de acordo com a complexa rede criada pela porosidade do zeólito, tal como ilustrado pela Figura I.4.

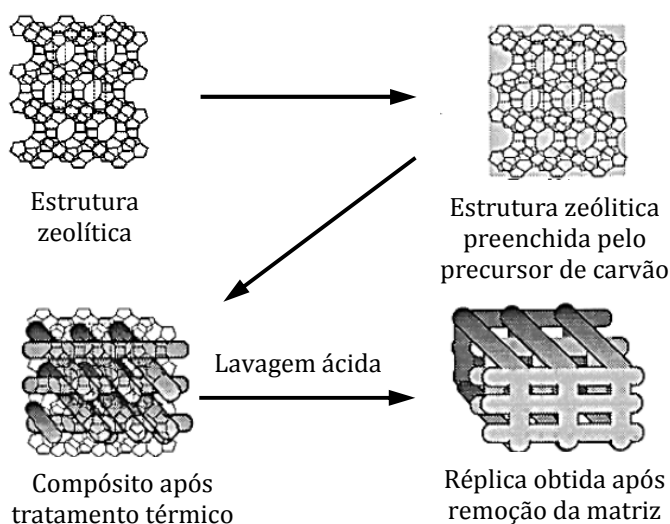


Figura I. 4 – Representação do processo de preparação de carvão activado a partir de uma matriz zeolítica.

1.1.4. Catálise

O objectivo primordial de cada processo químico é a transformação de matérias-primas em produtos, recorrendo a processos de separação e de reacção. No entanto, o produto pretendido pode não ser o único a ser obtido a partir de uma dada combinação de reagentes. A utilização de catalisadores numa reacção permite melhorar a selectividade e aumentar a velocidade de reacção. Optimizando a selectividade dos catalisadores reduz-se a produção de resíduos, sendo o processo mais limpo. Uma vez que o catalisador aumenta a velocidade de reacção, diminui a exigência energética assim como o consumo de matérias-primas [27].

As vantagens referidas acima são extremamente importantes quer na indústria química e farmacêutica, como no sector da energia e transportes, na produção de combustíveis e no controlo da poluição, revelando-se essenciais para um desenvolvimento sustentável.

De acordo com a IUPAC, o termo “Catálise” define o fenómeno pelo qual uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria -o catalisador- aumenta a velocidade de uma reacção química, não sendo consumido no processo [27].

Ao longo do tempo, ocorre a desactivação dos catalisadores, verificando-se uma diminuição de velocidade de reacção e por vezes também um decréscimo da selectividade.

Dentro da catálise podemos distinguir:

- Catálise homogénea ou catálise molecular, que ocorre quando os reagentes e o catalisador se encontram todos na mesma fase.
- Catálise heterogénea, que se verifica quando os reagentes e o catalisador se encontram em fases diferentes. Neste tipo de catálise são possíveis diferentes combinações de fases, o que faz com que a reacção ocorra na interface das mesmas. Além disso envolve a existência de centros activos na superfície do catalisador. Uma das vantagens relativamente à catálise homogénea é o facto de o processo de separação do catalisador ser substancialmente mais fácil e daí mais favorável do ponto de vista ambiental e económico.
- Catálise enzimática ou biocatálise, utiliza uma enzima como catalisador, o que a coloca num carácter intermédio entre os dois tipos de catálise anteriores.

O comportamento que determinadas substâncias apresentam, ao serem usadas como catalisadores varia, apresentando actividades diferentes assim como selectividades distintas. A actividade de um catalisador relaciona-se com o efeito sobre a velocidade da reacção e podem ser comparados catalisadores diferentes, tendo em conta os seguintes parâmetros [27]:

- temperatura isocínética, ou seja, a temperatura à qual se atinge uma determinada velocidade de reacção
- temperatura necessária para atingir uma determinada conversão fixa
- temperatura necessária para obter uma certa especificação do produto

-
-
- conversão em condições pré-fixadas das variáveis processuais
 - constantes cinéticas
 - tempo de contacto necessário para obter uma conversão pré-fixada, utilizando um reactor específico

No decorrer da reacção, a acção de um catalisador poroso pressupõe uma sequência de processos, que vão constituir o mecanismo da reacção catalítica, e que envolvem (no caso de se tratar de catálise heterogénea) o transporte dos reagentes da fase fluida até à superfície da partícula de catalisador, o transporte dos reagentes no interior dos poros da partícula de catalisador, a adsorção de reagentes nos centros activos, a ocorrência da reacção química entre as espécies adsorvidas, a dessorção dos produtos adsorvidos, o transporte dos produtos através dos poros até à superfície externa de catalisador e, por fim, o transporte dos produtos da superfície externa da partícula de catalisador para a fase fluida [27].

Se se tratar de um catalisador não poroso ou de um catalisador cujos centros activos se encontram na periferia das partículas o mecanismo reaccional será mais simplificado do que o descrito anteriormente, ocorrendo as etapas de transporte no interior da partícula de catalisador.

I.1.4.1. Reacções de abertura de anel de epóxidos

No decorrer deste trabalho foi escolhida uma reacção de abertura de anel de um epóxido para estudar as propriedades catalíticas dos carvões activados preparados.

Os epóxidos são compostos muito versáteis e muito usados em síntese orgânica e em química fina para a produção de β -hidroxiéteres, solventes orgânicos de extrema importância e intermediários na síntese de α -alcóxiacetonas e α -alcóxiácidos [28].

Foi realizada a reacção de abertura de anel do epóxido estireno, uma vez que se trata de um epóxido assimétrico cujo comportamento, durante este tipo de reacções, não difere de outros epóxidos. O esquema da reacção de abertura de anel do estireno utilizando um álcool encontra-se representado na Figura I.5.

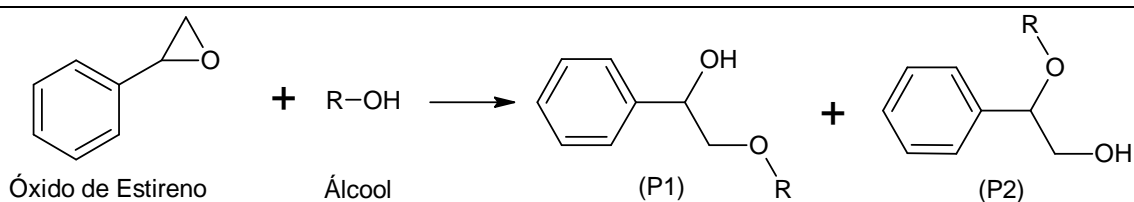


Figura I. 5 – Esquema da reacção genérica da alcoólise do óxido de estireno.

Se for utilizado um catalisador a selectividade para cada um dos produtos, P1 e P2, varia.

Se se utilizar um catalisador básico, espera-se que o produto obtido seja o P1, de acordo com um dos mecanismos indicados na Figura I.6. O mecanismo mais provável é o mecanismo 2, pois a abertura do anel é feita pelo carbono menos substituído, onde o impedimento esteroquímico provocado pelo anel é menor do que no caso do mecanismo 1, onde o ataque é feito ao carbono mais substituído e consequentemente sob um efeito esteroquímico muito mais elevado.

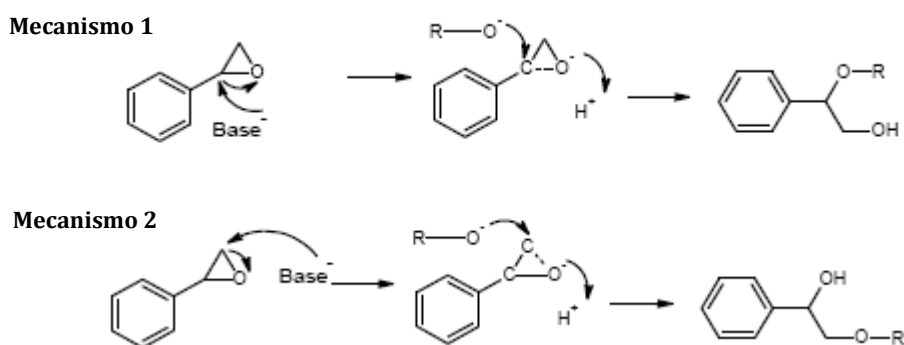


Figura I. 6 – Mecanismos de reacção de abertura de anel do óxido de estireno utilizando um catalisador básico.

Ao ser utilizado um catalisador ácido, espera-se que o produto obtido seja o P2, de acordo com um dos mecanismos descritos na Figura I.7, consoante a reacção ocorra pelo ataque do álcool ao carbono substituído ou não. Esta reacção é do tipo S_N2 e o mais provável é a reacção ocorrer segundo o mecanismo 1, uma vez que o intermediário que se forma é mais estável que no caso do mecanismo 2.

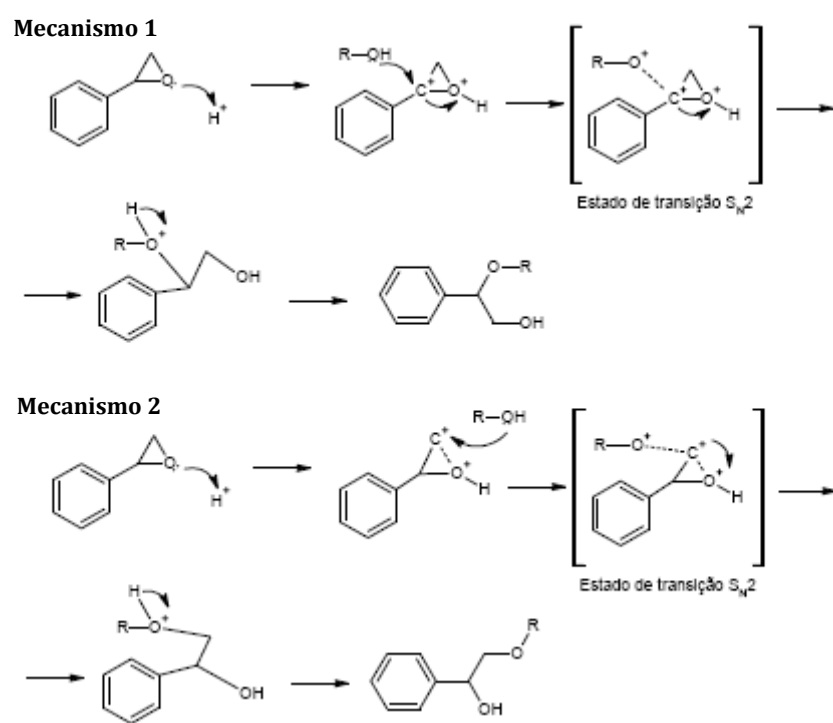


Figura I. 7 – Mecanismo reaccional de abertura do anel de epóxido utilizando um catalisador ácido.

1.2. Técnicas de caracterização dos carvões activados

As propriedades texturais e químicas têm um papel relevante no comportamento dos carvões activados como adsorventes ou suporte de catalisadores.

Estas propriedades foram estudadas nos carvões activados preparados no decorrer deste trabalho, recorrendo às técnicas de caracterização descritas neste capítulo.

1.2.1. Adsorção de gases

O método da adsorção de gases permite a caracterização da micro e mesoporosidade dos materiais, revelando-se por isso de extrema utilidade para a caracterização dos mesmos.

A adsorção é considerada como sendo um processo espontâneo que ocorre sempre que a superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um fluído. Ao fazer contactar o gás com a superfície do sólido, dá-se o aumento da concentração do gás na vizinhança do sólido e cria-se uma interface gás-sólido.

A terminologia utilizada no processo de adsorção refere-se ao termo adsorvente para designar o material sólido com capacidade de adsorção, adsorvível ao gás ou fluído que irá ser adsorvido na superfície sólida e adsorvato quando esse mesmo gás ou fluído já foi adsorvido na superfície do sólido.

A interface gás-sólido que se cria no processo de adsorção resulta das forças de van der Waals e de eventuais forças de ligação química ou de pontes de hidrogénio que se estabelecem entre as moléculas do adsorvato e do adsorvente. De acordo com o tipo de ligações que se estabelece é possível classificar a adsorção como sendo química ou física. De facto, a adsorção física, que não envolve a formação de uma ligação química com o sólido, verifica-se sempre que o processo de adsorção ocorre, independentemente de se verificar adsorção química ou não. A adsorção química envolve a formação de ligações químicas com o sólido e depende das interacções que se estabelecem entre o adsorvente

e o adsorvato. Os dois fenómenos de adsorção podem ser distinguidos de acordo com os seguintes critérios:

- A adsorção física apresenta um baixo grau de especificidade, enquanto que a adsorção química depende da reactividade existente entre o adsorvente e o adsorvível, conferindo-lhe maior grau de especificidade.
- Ao ocorrer a adsorção química de moléculas, estas encontram-se ligadas a centros activos existentes na superfície, pelo que o processo de adsorção ocorre em monocamada. Para pressões relativas elevadas, a adsorção física ocorre, normalmente, em multicamada.
- As moléculas adsorvidas fisicamente mantêm a sua identidade após ocorrer a dessorção, retornando à sua forma original. No entanto se uma molécula for adsorvida quimicamente, é sujeita a uma reacção ou dissociação, perdendo a sua identidade original.
- O processo de adsorção química está associado a uma energia da mesma ordem de grandeza que uma reacção química, enquanto que, apesar de a adsorção física ser sempre um processo exotérmico, a energia envolvida é da mesma ordem de grandeza da energia de condensação do adsorvível. No entanto, esta energia poderá ser mais baixa se a adsorção ocorrer ao nível de poros muito estreitos.
- Na adsorção física o equilíbrio termodinâmico é rapidamente atingido, uma vez que a energia de activação é dispensável para a ocorrência do processo, ao contrário do que acontece com a adsorção química, em que, a baixas temperaturas, não é garantido que esse equilíbrio seja atingido.
- Como já foi referido acima, a adsorção química implica o estabelecimento de ligações químicas, logo o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza que o calor de reacção.

Normalmente a adsorção de gases, realizada com o intuito de obter a área específica dos adsorventes, é feita com azoto à sua temperatura de ebulição de

-196 °C, uma vez que a sua obtenção com um elevado nível de pureza é relativamente acessível, sendo igualmente fácil de atingir e manter a temperatura de -196 °C, em laboratório.

I.2.1.1. Isotérmicas de adsorção

O processo de adsorção de gás pode ser estudado e aprofundado através da realização de isotérmicas de adsorção, obtidas a partir da representação gráfica da extensão da adsorção, isto é n^{ads} (usualmente expressa em mmol/g) em função da pressão relativa (p/p^0), onde p^0 é a pressão de saturação do adsorvato, à temperatura a que decorre o ensaio.

Pela observação das isotérmicas experimentais é possível tirar algumas conclusões sobre a textura porosa do material sendo, por isso, uma ferramenta importante no estudo da caracterização de um carvão activado.

As isotérmicas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos característicos, apresentados na Figura I.8. Em 1940, Brunauer, Deming, Deming e Teller, propuseram uma classificação (classificação BDDT) [29] das isotérmicas de adsorção constituída por apenas cinco tipos. Mais tarde, em 1985 foi adicionado à classificação original um sexto tipo, que tinha vindo a observar-se com alguma frequência [30].

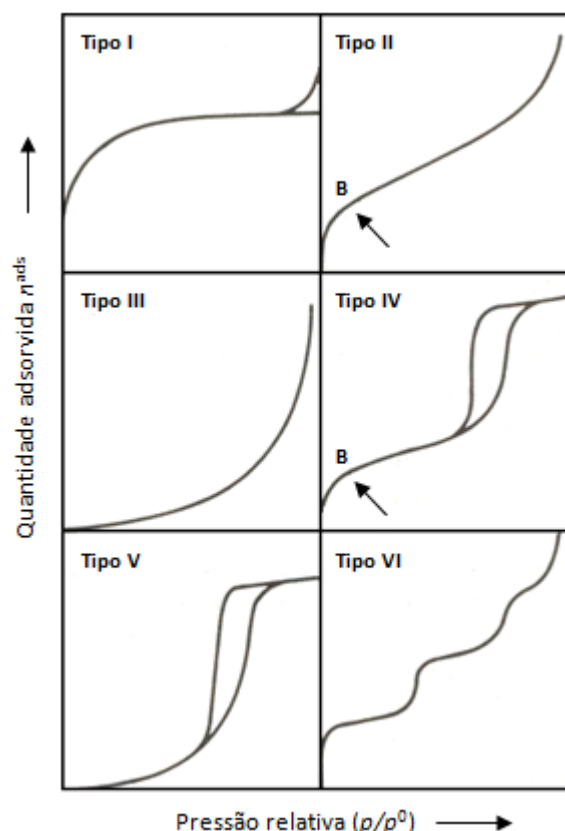


Figura I. 8 – Classificação da IUPAC para as isotérmicas de adsorção de gases (adaptada de [30]).

- Isotérmicas tipo I: caracterizam-se pela existência de um patamar que começa a ser definido a partir de pressões relativas baixas. Estão associadas a materiais exclusivamente microporosos, como alguns carvões activados e zeólitos. O patamar corresponde ao preenchimento dos microporos e sua altura está relacionada com o volume deste tipo de porosidade. Quanto mais rectangular for a curva, mais estreita será a distribuição de tamanho de poros. Este tipo de isotérmicas está também associada ao fenómeno de adsorção química, onde o valor limite corresponderá à adsorção de uma monocamada nos centros activos.
- Isotérmicas tipo II: traduzem uma adsorção em multicamada e estão associadas à adsorção física que pode ocorrer em sólidos não porosos. São caracterizadas por possuir duas inflexões, uma para valores de pressão relativa menores que 0,1 e outra para valores superiores a 0,9. A primeira inflexão, assinalada na figura como o ponto B, é considerada como indicando o preenchimento da primeira camada adsorvida.
- Isotérmicas tipo III: são pouco frequentes e traduzem-se numa isotérmica convexa em relação ao eixo das abcissas, indicando a ocorrência de uma adsorção pouco

energética, comparativamente com a que ocorre no caso das isotérmicas tipo II. Correspondem a um mecanismo de adsorção em que as interações gás-sólido são particularmente fracas.

- Isotérmicas tipo IV: apresentam um patamar a pressões relativas altas, e podem também apresentar um ciclo de histerese, que ocorre quando o mecanismo de preenchimento de mesoporos por condensação capilar é diferente do mecanismo de dessorção dos mesmos.
- Isotérmicas tipo V: são características de materiais com micro e mesoporos, em que a adsorção é baseada numa fraca interação gás-sólido. Devido a este facto, são de difícil interpretação e pouco comuns.
- Isotérmicas tipo VI: estão associadas a superfícies uniformes não porosas e traduzem um mecanismo de adsorção em multicamada. Cada patamar, ou degrau, representa a formação de uma camada, a pressões relativas diferentes. Nestes casos ocorre o fenómeno de adsorção cooperativa em que as camadas que vão sendo adsorvidas vão facilitar a adsorção da camada seguinte, ou seja, a interação entre as camadas é superior à afinidade entre a superfície e o adsorvato.

I.2.1.2. Histerese e condensação capilar

Quando é feita a adsorção de gases em sólidos porosos, pode ocorrer que a curva de adsorção não coincida com a curva de dessorção, formando-se um ciclo de histerese. Isto deve-se ao facto de, no interior dos poros, a condensação e a evaporação do adsorvato ocorrerem a valores de pressão diferentes.

Segundo a IUPAC, os ciclos de histerese podem ser classificados em quatro tipos, que se apresentam na Figura I.9.

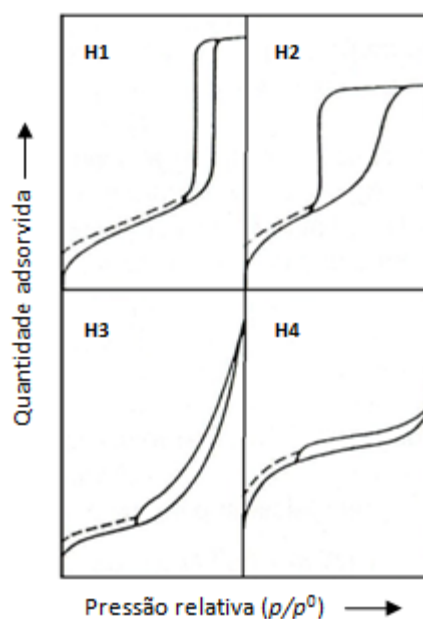


Figura I. 9 – Classificação dos ciclos de histerese (processos de adsorção-desorção irreversíveis), de acordo com a IUPAC (adaptado de [30]).

- Histerese tipo H1: caracteriza-se por apresentar dois ramos da isotérmica praticamente paralelos, que serão tanto mais verticais quanto mais estreita for a distribuição de tamanho de mesoporos [27]. Este tipo de histerese está associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e ordenadas de forma regular.
- Histerese tipo H2: apenas o ramo correspondente à desorção é praticamente vertical. Está associada aos diferentes tipos de mecanismo de condensação e evaporação em poros em forma de garrafa.
- Histerese tipo H3: ambos os ramos constituintes da isotérmica, adsorção e desorção, são assintóticos relativamente à recta $p/p^0=1$. Ocorre normalmente para agregados não rígidos de partículas em forma de placa, que dão origem a poros em fenda.
- Histerese tipo H4: os dois ramos da isotérmica são praticamente horizontais e paralelos, para uma larga gama de valores de pressão relativa. Está associada a poros tipo fenda. Se estiver associada a uma isotérmica tipo I, é indicativa da presença de microporos.

I.2.1.3. Métodos de análise das isotérmicas de adsorção

Existem vários métodos para analisar as isotérmicas de adsorção, de modo a obter os diversos parâmetros estruturais (área específica, volume poroso, distribuição de tamanho de poros).

De seguida apresentam-se os métodos usados no decorrer deste trabalho.

I.2.1.3.1. Modelo e equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET)

O modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET), aplicado à análise das isotérmicas de adsorção, constitui uma poderosa ferramenta para a determinação da área superficial dos carvões activados.

Este modelo foi proposto em 1938 [31], para interpretar a adsorção em multicamada em sólidos não porosos com base na adsorção física devido a forças de van der Waals. Foi pois desenvolvido para analisar isotérmicas de adsorção do tipo II.

O modelo de BET admite o estabelecimento de um equilíbrio dinâmico entre a adsorção e a dessorção, considerando a possibilidade de ocorrer adsorção em multicamadas. Estas permissas são passíveis de explicar a forma geral da isotérmica tipo II e são compatíveis com o fenómeno de adsorção física, mas excluem o fenómeno de adsorção química.

A equação que define o modelo BET pode ser deduzida tendo em conta que:

- › A velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção, para cada camada adsorvida.
- › A partir da adsorção da segunda camada, o calor de adsorção mantém-se constante e igual ao calor de condensação do gás.
- › Quando se verifica a igualdade $p=p^0$, o adsorvato condensa como um líquido ordinário e o número de camadas adsorvido é finito.

Sendo assim, obtém-se a equação BET, que normalmente é utilizada na forma linear:

$$\frac{p/p^0}{n^{\text{ads}}(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{p}{p^0} \quad \text{Equação I. 1}$$

Onde n^{ads} corresponde à quantidade adsorvida à pressão p e à temperatura T ; p^0 é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura T ; n_m^a a quantidade adsorvida necessária para preencher uma monocamada e c é a constante de BET, dada por $c = \exp(E_1 - E_L/RT)$, em que E_1 e E_L correspondem, respectivamente, ao calor de adsorção relativo à primeira camada adsorvida e ao calor de condensação do adsorvato.

Esta equação foi aplicada aos dados experimentais obtidos através dos ensaio de adsorção de azoto a -196°C , representando-os graficamente na forma $\frac{p/p^0}{n^{\text{ads}}(1 - p/p^0)}$ vs p/p^0 . O declive (m) e a ordenada na origem (b) da recta ajustada, para uma gama restrita de pressões relativas, permitem calcular a capacidade da monocamada n_m^a (mol/g), pela aplicação da equação:

$$n_m^a = \frac{1}{m + b} \quad \text{Equação I. 2}$$

Após determinar o número de moles adsorvidas na monocamada é então possível calcular a área específica, relacionando-as, pela fórmula:

$$A_{\text{BET}} = n_m^a N_A a_m \quad \text{Equação I. 3}$$

Onde N_A corresponde ao número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m é a área média ocupada por uma molécula de adsorvato na monocamada. Para a adsorção de azoto a -196°C , $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$ [32].

Como se referiu anteriormente a equação de BET foi originalmente deduzida e proposta para ser aplicada a isotérmicas tipo II, apresenta geralmente uma validade máxima de intervalo de pressões relativas entre $p/p^0 = 0,05$ e $p/p^0 = 0,3$. A pressões relativas maiores ou menores, a equação de BET faz prever quantidades adsorvidas que são, respectivamente, menores e maiores do que as reais. No caso de adsorventes microporosos, o intervalo de validade da equação de BET é mais restrito, verificando-se

desvios a partir de p/p° próximos de 0,1. No caso de materiais microporosos, a área superficial determinada pelo método BET pode não ter um verdadeiro significado físico, uma vez que a adsorção que ocorre neste tipo de materiais não é feita por sobreposição de camadas mas pelo preenchimento da microporosidade e, sendo assim, a área superficial determinada pelo método BET (A_{BET}) deverá ser encarada com uma área superficial aparente.

1.2.1.3.2. Método α_s

Este método tem como base a comparação da isotérmica de adsorção experimental com a isotérmica padrão do mesmo adsorvato num material não poroso com características de química superficial semelhantes ao material em estudo [27, 32].

Com o objectivo de determinar o volume microporoso, Sing [32], substituiu a variável n^{ads} para n_s , que traduz a quantidade adsorvida a um determinado valor de pressão relativa $(p/p^\circ)_s$. Em termos práticos $(p/p^\circ)_s=0,4$ de modo a garantir o preenchimento total dos microporos. Sendo assim é traçada uma isotérmica padrão, que divide os valores de adsorção padrão, n , por $n_{0,4}$, a quantidade adsorvida pelo material de referência a $(p/p^\circ)_s=0,4$. O quociente $n/n_{0,4}$ é assim designado por α_s e a isotérmica para o material de referência é obtida representando graficamente α_s em função de p/p° .

Conjugando a quantidade adsorvida obtida a partir da isotérmica de adsorção experimental em função dos valores de α_s obtidos para a isotérmica de referência, obtêm-se uma representação gráfica que, no caso dos carvões activados, apresenta duas secções lineares (Figura I.10). A primeira secção observa-se normalmente para valores de $\alpha_s < 1$ ($p/p^\circ < 0,4$), e a intersecção com o eixo das ordenadas indica o volume dos microporos mais estreitos. A segunda zona linear, encontra-se normalmente para valores de α_s mais elevados ($1 < \alpha_s < 2$) e a intersecção com o eixo das ordenadas fornece o valor do volume microporoso total.

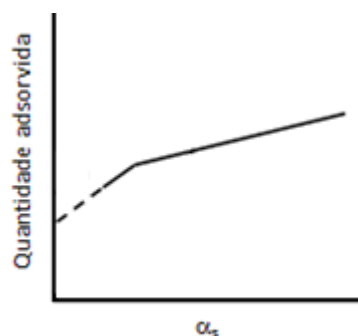


Figura I. 10 - Representação α_s hipotética para adsorventes microporosos.

A Figura I.11(a) representa a recta 1, característica de sólidos não porosos e a curva 2, o resultado da análise de isotérmicas de materiais mesoporosos. Se a amostra em estudo diferir da amostra de referência apenas na área superficial e não na porosidade, então a representação α_s irá ser uma recta que passa pela origem. Se, pelo contrário, a amostra em estudo apresentar meso ou microporosidade irão observar-se desvios à linearidade. Na Figura I.11.(b) a recta 3 corresponde à análise referente a um material microporoso e a recta 4, a um material micro e mesoporoso. Os desvios negativos à linearidade indicam a presença de microporosidade. Como foi dito anteriormente, a extrapolação da parte linear até ao eixo das ordenadas permite estimar o volume microporoso, convertendo a quantidade adsorvida em volume líquido através da densidade do adsorvato no estado líquido.

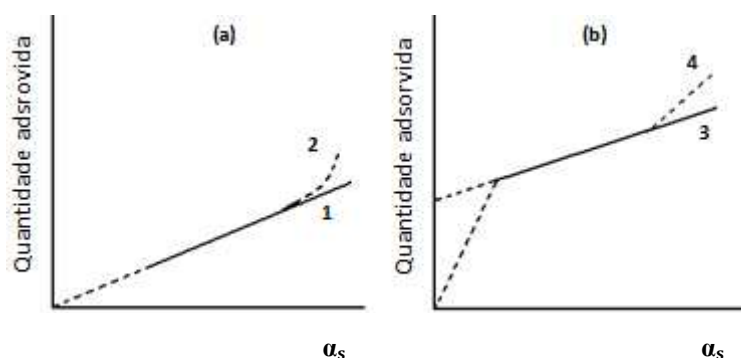


Figura I. 11 - Esquema da representação α_s .

O método α_s foi aplicado para os ensaios de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ realizados no decorrer deste trabalho.

1.2.1.3.3. Equação de Dubinin-Radushkevich (DR)

A equação de Dubinin-Radushkevich (equação DR) admite que o fenómeno de adsorção envolve o preenchimento do volume microporoso e não a formação de várias camadas nas paredes dos poros.

A equação DR é usada na sua forma linearizada:

$$\log w^{ads} = \log w_0 - B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2(p/p^0) \quad \text{onde} \quad B = 5,304(R/E_0)^2 \quad \text{Equação I. 4}$$

onde w^{ads} traduz o volume ocupado pela fase adsorvida, w_0 o volume microporoso, que se irá designar por V_{DR} , B uma constante independente da temperatura e característica da estrutura porosa do adsorvente, E_0 a energia característica, T a temperatura a que o ensaio de adsorção ocorreu, β é o coeficiente de afinidade (apresenta o valor de 0,33 para quando o adsorvato é o azoto, e 0,35 para o dióxido de carbono), p pressão de equilíbrio e, por fim, p^0 é a pressão de saturação.

A representação gráfica de $\log w^{ads}$ vs $\log^2(p/p^0)$ traduz a equação DR numa recta cuja ordenada na origem é dada por $\log w_0$ e declive $B(T/\beta)^2$. Esta representação gráfica apenas é linear para valores de pressão relativa baixos, verificando-se desvios à linearidade à medida que se aumenta o valor da pressão relativa, para os sólidos que não apresentam exclusivamente microporosidade.

Na aplicação da equação DR aos ensaios de adsorção de dois adsorvatos, N_2 e CO_2 , com o objectivo de determinar o volume microporoso de um material, pode observar-se as seguintes situações:

- $V_{DR(N_2)} < V_{DR(CO_2)}$, situação que se verifica quando o material possui microporos muito estreitos, o que dificulta o estabelecimento do equilíbrio de adsorção das moléculas de azoto à temperatura a que o ensaio é realizado.
- $V_{DR(CO_2)} \approx V_{DR(N_2)}$, ocorre quando o material apresenta uma estrutura microporosa suficientemente larga que evita a ocorrência de limitações difusionais para as moléculas de azoto, à temperatura de -196 °C.

-
-
- $V_{DR(N_2)} > V_{DR(CO_2)}$, ocorre em carvões de apresentam elevados graus de activação. Quando não é possível obter resultados para a adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ a baixas pressões relativas ($p/p^0=0,01$), a extrapolação da curva característica para o azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e para o CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ não é coincidente. Sendo assim a gama de pressões relativas a que se aplica a equação DR não é a mesma o que faz com que o volume microporoso obtido a partir da adsorção de azoto seja superior ao obtido pela adsorção de dióxido de carbono.

Na caracterização das amostras preparadas no decorrer deste trabalho, usou-se este método aplicado à adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de dióxido de carbono a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.2.2. pH no ponto de carga zero (pH_{pzc})

A caracterização dos centros ácidos na superfície é fundamental para se compreender a actividade e selectividade do catalisador uma vez que fornece informação relativamente aos grupos funcionais presentes na superfície do carvão [3].

A medição do valor do pH_{PZC} (PZC advém do acrónimo inglês para *Point of Zero Charge*) é uma das ferramentas de caracterização da química superficial mais usada.

Seguindo o modelo apresentado por Noh e Schwarz [33] considera-se que quando o valor do pH_{PZC} é 7 (valor do pH da água) então o valor de pH_{PZC} para a mistura carvão-água em estudo é independente da massa de amostra existente nessa mistura.

Os carvões que apresentem $\text{pH}_{\text{PZC}} < 7$ são considerados carvões ácidos, enquanto que quando se verifica um $\text{pH}_{\text{PZC}} > 7$ denomina-se carvões básicos. Esta variação do pH_{PZC} resulta da dissociação de grupos ionizáveis existentes na superfície do carvão. Desta forma, este método, permite medir a tendência que a superfície do material em estudo apresenta para ficar carregada positiva ou negativamente, assim como, é indicador da oxidação da superfície, uma vez que identifica um aumento da acidez ou basicidade da superfície antes e depois de tratamentos de modificação.

Neste trabalho, a determinação do valor de pH_{PZC} das amostras foi feita através de titulação mássica, com base no procedimento proposto por Noh e Schwarz [33].

A medição deste parâmetro permite fazer uma caracterização química da superfície dos carvões, e pode ser determinado para várias soluções da mesma amostra, fazendo variar a percentagem mássica da mesma para cada uma dessas soluções, ou então, partindo de uma única solução e fazendo diluições e medições de pH sucessivas.

Independentemente do método escolhido, a amostra de carvão tem que ser seca, antes dos ensaios, sendo representativa de uma amostra não contaminada [33].

É necessário ter em atenção que a razão sólido/água não deve ultrapassar os 10%, uma vez que, para valores superiores a solução estará demasiado concentrada para que a medição do valor de pH seja correcta.

1.2.3. Dessorção a temperatura programada

Num ensaio de dessorção a temperatura programada (TPD) o sólido é aquecido sob um fluxo de gás inerte. O aumento progressivo da temperatura vai provocar a dessorção das espécies presentes na superfície do carvão [3], as quais são analisadas por diferentes técnicas onde se incluem a espectrometria de massa, a cromatografia gasosa ou a análise gravimétrica.

Os perfis de dessorção térmica obtidos nestes ensaios apresentam vários picos sendo necessário fazer uma desconvolução dos mesmos, recorrendo a uma função Gaussiana múltipla [34], de modo a ser possível calcular a quantidade de grupos superficiais.

Os grupos funcionais que se encontram ligados à superfície do carvão são libertados a diferentes temperaturas à medida que o aquecimento vai sendo realizado. No entanto a temperatura máxima a que cada grupo se decompõe depende da textura do material, da presença de diferentes estruturas com estabilidades variáveis ou dos parâmetros experimentais como o fluxo, a velocidade de aquecimento ou a geometria do sistema experimental. Apesar destes factores poderem influenciar significativamente a

temperatura à qual se decompõe um determinado grupo funcional, é possível ter uma estimativa desse valor com base nos resultados já apresentados na literatura. Deste modo, os grupos carboxílicos decompõem-se em CO₂ e água, sofrendo uma reacção de descarboxilação, enquanto que os grupos do tipo quinona se decompõem em CO e os fenólicos em CO e água, sofrendo uma reacção de decarbonilação.

Analisando os gases libertados e a temperatura a que ocorre a decomposição é possível identificar a natureza dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão (Figura I.12) e quantificá-los. Os valores dos intervalos de temperatura associados aos grupos funcionais que se decompõem encontram-se na Tabela I.1.

Tabela I. 1 – Grupos funcionais e respectiva temperatura de decomposição por dessorção a temperatura programada e gás libertado [34].

Grupo funcional	Gás libertado	Temperatura (°C)
Ácido carboxílico	CO ₂	100-400
Lactona	CO ₂	350-750
Fenol	CO	600-700
Carbonilo	CO	700-1000
Anidrido carboxílico	CO+ CO ₂	300-400/600-650
Éter	CO	600
Quinona	CO	600-1000

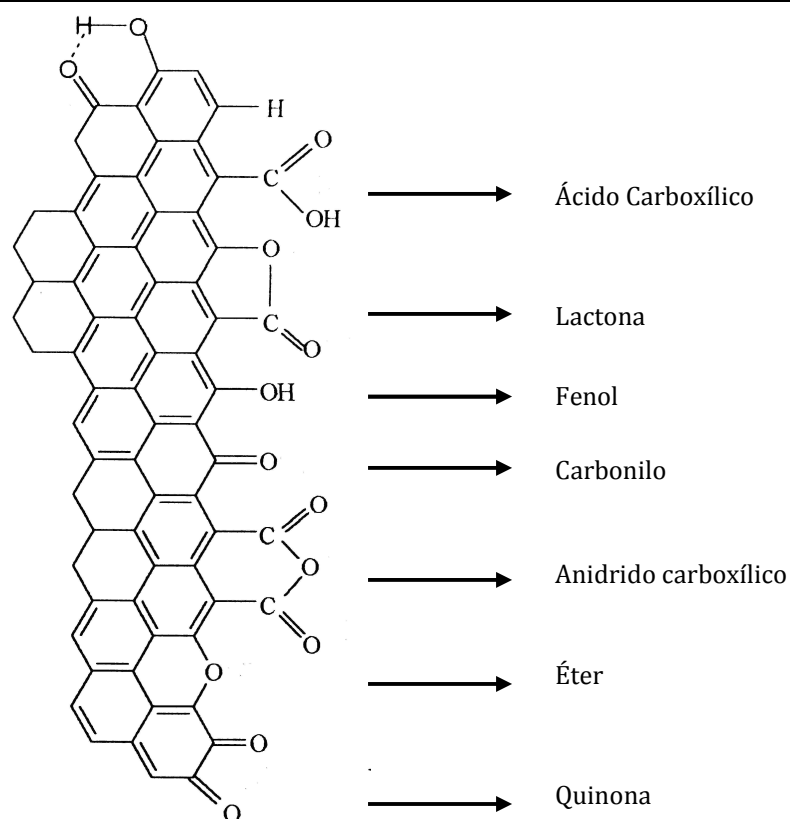


Figura I. 12 - Grupos funcionais que podem ser encontrados na superfície dos carvões activados e libertados por dessorção, a temperatura programada, na forma de CO ou CO₂.

A análise de TPD permite caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície do carvão e fornecer informação quanto ao carácter ácido do material em estudo.

1.2.4. Análise elementar

Os carvões activados são constituídos maioritariamente por átomos de carbono, podendo no entanto apresentar na sua estrutura heteroátomos ligados quimicamente à superfície dos carvões. Estes heteroátomos, apesar de constituírem uma pequena percentagem comparativamente à percentagem de carbono, influenciam as características químicas do material e o seu comportamento como adsorventes, assumindo assim um papel de extrema relevância. A quantidade de heteroátomos presente na superfície do material pode resultar da matéria-prima utilizada, ou pode resultar da activação ou de tratamentos posteriores.

Os heteroátomos que se quantificam por análise elementar são o oxigénio, o hidrogénio, o azoto e o enxofre, para além da percentagem de carbono. A partir do conhecimento da

percentagem destes átomos é possível ter uma estimativa dos possíveis grupos funcionais existentes na superfície da amostra.

Para que seja feita a determinação da percentagem de cada um dos elementos as amostras são queimadas a elevadas temperaturas (~1200 °C) sob fluxo de oxigénio. Numa atmosfera com excesso de oxigénio e após uma combustão completa o carbono passa a CO₂, o hidrogénio a vapor de água, o enxofre a óxido de enxofre e os óxidos de azoto são reduzidos a N₂ por limalhas de cobre [3].

As técnicas de detecção variam consoante o aparelho comercial escolhido, mas pretende-se sempre que o seu grau de precisão seja o mais elevado possível, apresentando erros absolutos na ordem dos 0,3% (m/m) e limites de detecção entre 0,01 e 0,1%. Nestas técnicas incluem-se a reacção com diferentes reagentes (como exsiccantes para remover a água, NaOH para remover o dióxido de carbono), quimiluminescência, coulometria ou sensores químicos de base electroquímica [3].

1.2.5. Difracção de raios X

Na difracção de raios X (método dos pó) usa-se uma radiação monocromática de comprimento de onda λ e aplica-se a amostras constituídas por um elevado número de cristalites dispostas aleatoriamente. Considera-se que um certo número dessas cristalites estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl, ou seja, que obedecem à Lei de Bragg dada por $n\lambda = 2 d_{(hkl)} \sin(\theta)$, onde n corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda, θ ao ângulo de Bragg, d à distância entre os planos inter-reticulares e hkl os índices de Miller (números inteiros que correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina e as distâncias de intersecção dos respectivos planos nos eixos cristalográficos). A fórmula de Bragg define assim as possíveis direcções dos raios difractados[27].

Após os ensaios de difracção de raios X as intensidades são obtidas sob a forma de riscas numa escala relativa, constituindo o difractograma da amostra. Um difractograma consiste num conjunto de picos de difracção com posições características (medidas no eixo das abcissas) e intensidades relativas igualmente características (medidas no eixo das ordenadas). Cada composto cristalino dá origem a um padrão de difracção diferente

e característico podendo assim fazer-se a identificação das várias fases cristalinas presentes numa amostra comparando o difractograma obtido com os difractogramas de referência disponíveis da literatura.

1.2.6. Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa

No espectro electromagnético a região do visível divide-se em três zonas: longínquo ($400-10\text{ cm}^{-1}$); intermédio ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) e próximo ($4000-14000\text{ cm}^{-1}$). A espectroscopia de infravermelho (IV) por reflectância difusa aplica-se à região intermédia do espectro e é usada na caracterização de amostras sólidas.

Ao irradiar uma superfície, a luz é absorvida selectivamente consoante a frequência específica de vibração (níveis vibracionais) das moléculas constituintes. Sendo assim, os grupos funcionais idênticos irão apresentar bandas de adsorção características no espectro de IV. No caso da análise de carvões a identificação das bandas obtidas e, consequentemente, dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão, é feita fazendo a comparação com os espectros obtidos para materiais orgânicos que na sua constituição apresentam grupos funcionais semelhantes [3].

O resultado da análise por espectroscopia de infravermelho depende das condições experimentais, nomeadamente do ângulo de incidência e de reflexão e da espessura e estado da superfície da amostra.

As amostras devem ser previamente reduzidas a pó, num almofariz, pois a razão entre a intensidade das bandas não é constante relativamente à alteração de tamanho das partículas [35].

1.2.7. Microscopia electrónica de transmissão

A microscopia electrónica de transmissão, de abreviatura TEM (advém do acrónimo inglês para *Transmission Electron Microscopy*), contribui para a caracterização da morfologia e para a determinação da estrutura cristalina das amostras [3].

Para a realização desta análise usa-se um microscópio electrónico de transmissão (TEM) onde uma amostra muito fina (5 nm a 0,5 μm de espessura máxima) é irradiada com um feixe de electrões monocromático, que vai interagir com o material através de colisões elásticas e inelásticas.

O feixe de electrões ao atravessar a amostra cristalina sofre uma difracção que respeita a lei de Bragg. Os feixes resultantes convergem pela lente da objectiva de forma a criar um padrão de difracção.

A imagem obtida pelo TEM é composta da mesma forma que num microscópio óptico de transmissão, ou seja, existe uma fonte de iluminação (canhão de electrões), o sistema de iluminação que permite incidir o feixe sobre a amostra, uma lente objectiva com uma amostra transparente no meio do seu campo magnético e que permite formar a imagem e por fim, possui um sistema de ampliação, projecção e detecção.

II. Preparação e técnicas de caracterização de carvões activados a partir de biomassa

II. 1. Preparação das amostras

Na primeira parte do estudo que se apresenta nesta tese foram preparados carvões activados usando como material de partida borras de café. As amostras foram obtidas por activação química com K_2CO_3 , seguindo o procedimento descrito na referência [11], dado ser uma metodologia que tem sido utilizada com sucesso para a activação de outros precursores.

O precursor foi cedido pelo grupo Engenharia das Reacções (Departamento de Química, REQUIMTE) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL). Uma parte das borras de café sofreu um tratamento prévio, realizado na FCT-UNL, o qual consistiu numa lavagem em Soxhlet com água desionizada, durante cerca de três a quatro dias. A água foi trocada sempre que se apresentava acastanhada e o processo foi dado como terminado quando a água ficou límpida. Outra parte das borras de café foi usada sem qualquer processo de lavagem prévio.

II.1.1. Impregnação e activação

Antes da impregnação secaram-se as borras de café a 100 °C durante uma noite. De seguida, pesou-se a massa de precursor e de carbonato de potássio necessárias para se obterem as proporções K_2CO_3 :biomassa (em massa) de 0,5:1, 1:1 e 2:1.

Após a impregnação física, feita num almofariz de ágata, colocou-se a mistura numa barquinha de porcelana e realizou-se a activação num forno tubular horizontal (Thermolyne, modelo 21100), ao qual foi adaptado um tubo de cerâmica, como se pode ver na Figura II.1.

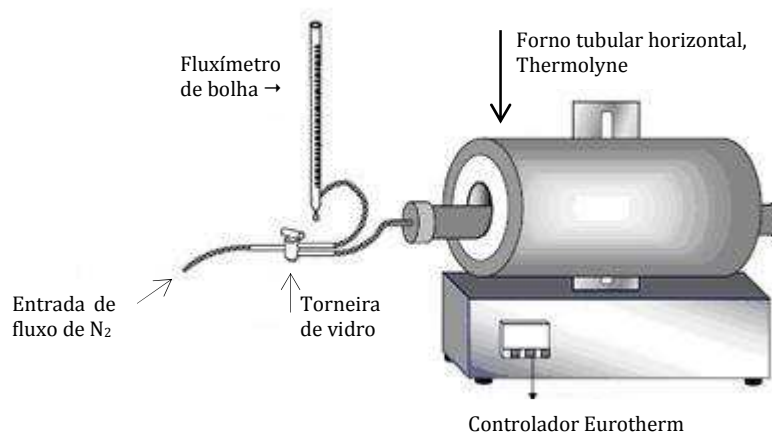


Figura II. 1 – Representação esquemática da montagem para carbonizações sob fluxo de azoto.

As amostras foram activadas a 600 e a 700 °C, de acordo com o perfil térmicos indicado na Figura II.2. O fluxo de N_2 foi ajustado com uma válvula, medindo-se o caudal ($2 \text{ cm}^3/\text{s}$), através de um fluxímetro de bolha.

No final do processo de activação e antes da remoção da barquinha do interior do forno, aguardou-se que este alcançasse uma temperatura inferior a 80 °C, mantendo-se o fluxo de azoto.

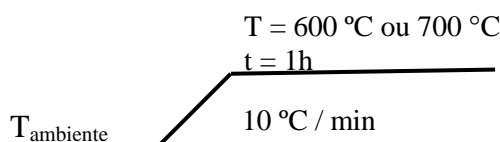


Figura II. 2 – Perfil térmico das activações.

II.1.2. Lavagem

Após a etapa de activação, retirou-se a amostra de carvão da barquinha e colocou-se no interior de uma manga de diálise, juntamente com água destilada. Fechou-se a manga, em ambas as extremidades, e colocou-se dentro de um copo de vidro com água destilada e sob agitação.

Trocou-se a água do copo com regularidade, até obter pH neutro. Após este período de lavagem a amostra foi retirada da manga e colocada num copo de vidro, ao qual se adicionou água destilada. Após ser mantida em aquecimento a, aproximadamente, 90 °C, durante 20 minutos, deixou-se repousar a mistura até à deposição do carvão, sendo então decantada a fase líquida e adicionado novo volume de água destilada. Repetiu-se o processo de aquecimento sob agitação.

Foram necessários, pelo menos, cerca de quatro dias para a lavagem de cada amostra. No final das lavagens as amostras foram secas na estufa, à temperatura de 100 °C durante uma noite, após o que se procedeu à sua pesagem para se determinar o rendimento da preparação. Os carvões foram guardados em frascos fechados até à sua utilização.

Na tabela II.1 encontram-se os nomes e condições de preparação das várias amostras. Os carvões preparados a partir de borras de café lavadas são identificados com a letra “L” e, as amostras obtidas a partir de borras de café não lavadas com a designação “NL”.

Tabela II. 1 – Designação das amostras de carvão preparadas a partir de biomassa por activação química com carbonato de potássio.

Amostra	Temperatura de Carbonização (°C)	Precursor
NL/0,5:1/700	700	borras de café não lavadas
NL/1:1/600	600	
NL/1:1/700	700	
NL/2:1/700	700	
L/1:1/700	700	borras de café lavadas
L/2:1/700	700	

II.2. Técnicas de caracterização

II.2.1. Adsorção de gases

II.2.1.1. Adsorção de N₂ a -196 °C

Nos ensaios de adsorção de azoto foram utilizados cerca de 50 mg de amostra e os mesmos foram realizados num equipamento automático ASAP 2010 Micromeritics (Figura II.3).



Figura II. 3 – Equipamento ASAP 2010.

Antes da adsorção de azoto a -196 °C as amostras foram desgaseificadas a 120 °C durante 7 horas, sob vácuo melhor que 10⁻² Pa. As quantidades adsorvidas foram expressas em termos da massa de amostra desgaseificada.

II.2.1.2. Adsorção de CO₂ a 0 °C

Os ensaios de adsorção de CO₂ foram realizados na instalação volumétrica para estudos de adsorção existente no laboratório do Grupo de Adsorção e Materiais Adsorventes, da Faculdade de Ciências, da Universidade de Lisboa, representada na Figura II.4.

Esta instalação está equipada com um sensor de pressão da marca Baratron tipo 310BHS-1000 (gama de pressões de trabalho 0 – 1000 torr) e o sistema de produção de vácuo é composto por um conjunto rotatória / difusora de óleo / condensador de vapores (“trap”) de azoto líquido que permitiu obter um vazio residual sensivelmente 10^{-4} – 10^{-5} torr, avaliado por uma sonda Penning.

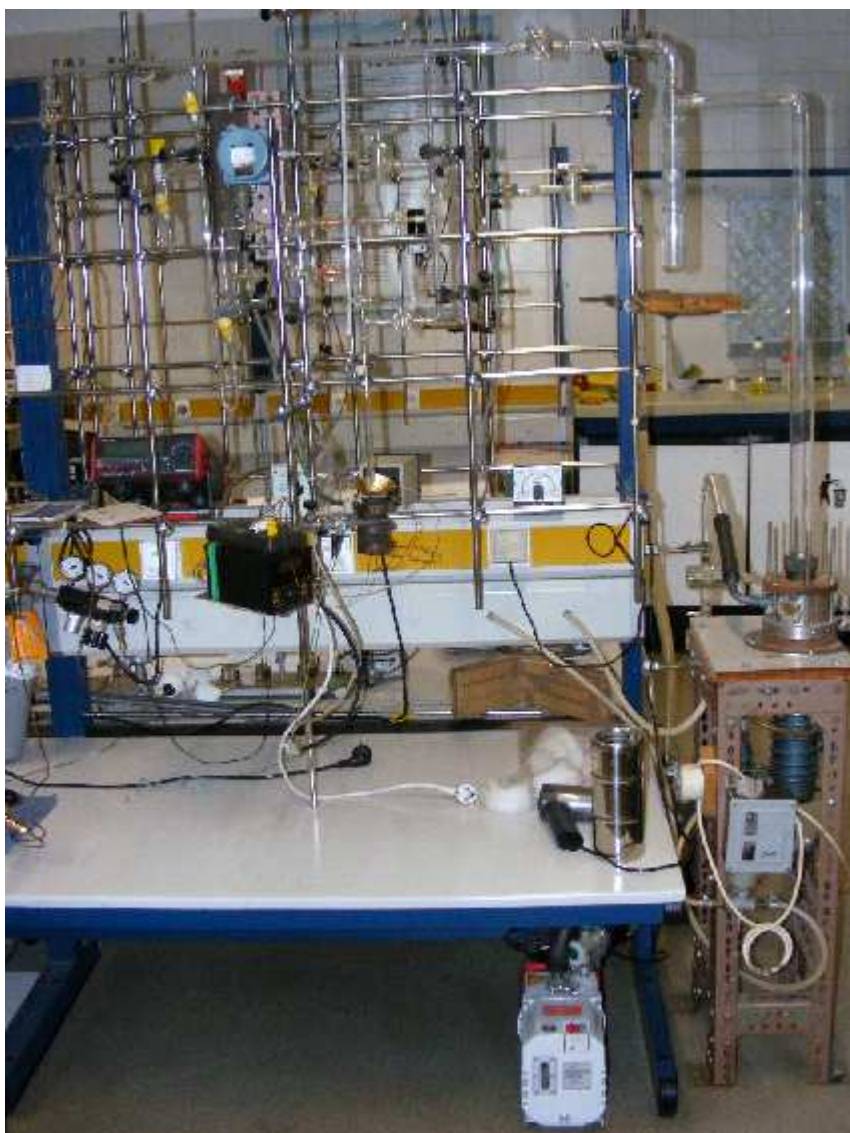


Figura II. 4 – Instalação volumétrica para estudos de adsorção (FCUL), onde foram realizados os ensaios de adsorção de CO₂ a 0 °C.

Antes do início do ensaio, desgaseificou-se a amostra, nas mesmas condições descritas anteriormente na secção II.2.1.1. para os ensaios de adsorção de N₂.

Durante o ensaio a temperatura de 0 °C foi mantida, recorrendo a um banho de gelo e água e as quantidades adsorvidas foram expressas em termos da massa de amostra desgaseificada.

II.2.2. pH no ponto de carga zero (pH_{PZC})

Para a determinação do valor de pH_{PZC} das amostras recorreu-se à titulação mássica, com base no procedimento proposto por Noh e Schwarz [33].

Secou-se a amostra de carvão durante 24 h numa estufa a 100 °C. Num recipiente desarejado com N₂, preparou-se uma mistura de carvão e água *Milipore* numa razão de 6 % m/v, e manteve-se fechado e sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente, usando uma placa de agitação Variomag Poly. Após este período foi medido o pH da solução com um medidor VWR Symphony Meter, modelo SP70P, usando um microeléctrodo de vidro, calibrado para pH 7 e pH 4.

II.2.3. Dessorção a Temperatura Programada

Os ensaios de dessorção a temperatura programada – TPD foram efectuados nas instalações da FCT-UNL.

Antes dos ensaios de TPD as amostras (cerca de 50 mg) foram colocadas num microreactor de quartzo, tubular de leito fixo, em forma de U e foram secas a 110 °C sob fluxo de hélio, durante a noite. As análises de TPD foram efectuadas num equipamento Micromeritics TPD/TPR 2900, sendo a libertação de CO (m/z 28) e de CO₂ (m/z 44) monitorizada por espectrometria de massa, num espectrómetro Fisons MD800. O ensaio foi realizado sob fluxo de hélio (25 ml/min, 0,1 MPa), tendo-se aumentado a temperatura desde 120 °C até 1000 °C, à velocidade de 5 °C/min.

II.2.4. Microanálise Elementar

Os testes de análise elementar das amostras foram feitos no serviço de microanálise da FCT-UNL.

A análise elementar das amostras (teor em C, H, S e N) foi realizada num aparelho CHNS Analyser (ThermoFinnigan Flash, EA, 1112 series).

Esta análise permitiu determinar as percentagens mássicas de carbono, hidrogénio, enxofre e azoto. A percentagem de oxigénio foi determinada por diferença entre a percentagem mássica total (100 %), e o somatório das percentagens mássicas dos elementos determinados.

II.2.5. Ensaaios catalíticos

Para avaliar as potencialidades dos carvões activados como catalisadores, ensaiou-se uma das amostras na reacção de abertura do anel do óxido de estireno.

Estes ensaios foram realizados pelo grupo Engenharia das Reacções (Departamento de Química, REQUIMTE) da FCT-UNL.

Antes da reacção foi necessário oxidar o carvão que se utilizou como catalisador, isto é, a amostra NL/1:1/700. A oxidação foi realizada por tratamento com HNO_3 , 5 M a 90 °C durante 3 horas, após o que o carvão foi cuidadosamente lavado com água desionizada, até pH neutro, e seco a 100 °C durante uma noite.

A amostra oxidada, designada por NL/1:1/700(HNO_3), foi caracterizada por adsorção de N_2 a -196°C e por adsorção de CO_2 a 0°C. Efectuou-se ainda a análise elementar, dessorção a temperatura programada e determinação do pH_{PZC} .

A reacção foi realizada a 50 °C num reactor de *batch*, equipado com um condensador de refluxo. O reactor foi carregado com 3 cm³ álcool, 1,5 mmol de óxido de estireno juntamente com a massa de catalisador.

Periodicamente foram retiradas amostras que se analisaram por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo KONIC HRGC-3000C, equipado com detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi uma DB-1 com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0.25 mm. A temperatura do injector foi de 120 °C e a do detector 280 °C.

De modo a ser estudada a desactivação do catalisador este foi reutilizado novamente após a primeira utilização. Para isso, foi separado do meio reaccional por centrifugação, lavado com etanol e seco na estufa em vácuo.

III. Preparação e técnicas de caracterização de carvões activados usando como matriz o zeólito Y

III.1. Carvões activados preparados a partir do zeólito NaY

Sintetizaram-se carvões activados usando como matriz inorgânica o zeólito NaY (Aldrich Chemical Company, Lote 00817HQ) e como precursor de carvão o álcool furfurílico. Prepararam-se duas amostras, em que se variou o volume de precursor utilizado, seguindo o procedimento experimental descrito por Kyotani e colaboradores [24].

III.1.1. Impregnação e polimerização do precursor de carvão

De modo a avaliar a influência do volume do precursor de carvão utilizado nas características do material final, preparou-se uma amostra usando um volume de álcool furfurílico idêntico ao volume poroso do zeólito (amostra NaY_AF_A) e, outra onde se reduziu o volume para metade (NaY_AF_B).

A impregnação consistiu na mistura do zeólito, previamente seco na estufa a 100 °C durante uma noite, com o álcool furfurílico. A Figura III.1. mostra a mistura tal como foi mantida em agitação durante cinco dias à temperatura ambiente. Ao fim deste tempo, a amostra foi lavada em vácuo com tolueno.

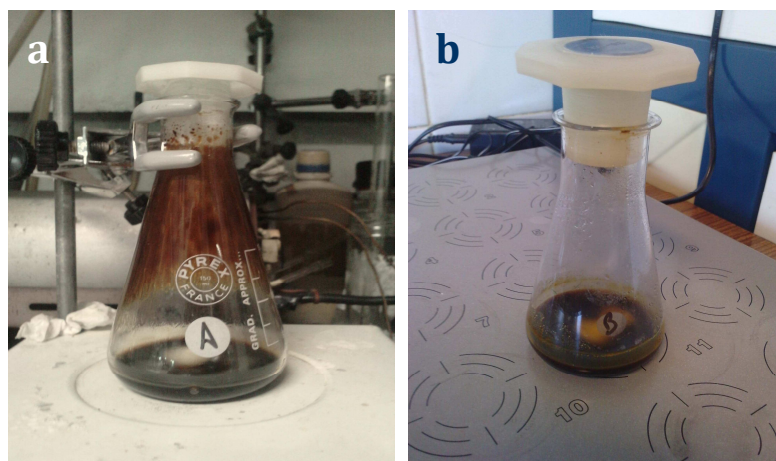


Figura III. 1 -Preparação da amostra (a) NaY_AF_A e (b) NaY_AF_B, sob agitação.

Para efectuar a lavagem foram adicionados sucessivos volumes de, aproximadamente, 2 cm³ de tolueno, até que o filtrado se apresentasse límpido. O volume de tolueno utilizado para cada uma das amostras encontra-se na Tabela III.1. As amostras lavadas foram secas na estufa a 100 °C durante uma noite. Tal como se observa na figura III.2 ambas as amostras apresentavam um tom acastanhado, mais escuro para a amostra onde se utilizou maior volume de álcool furfurílico.

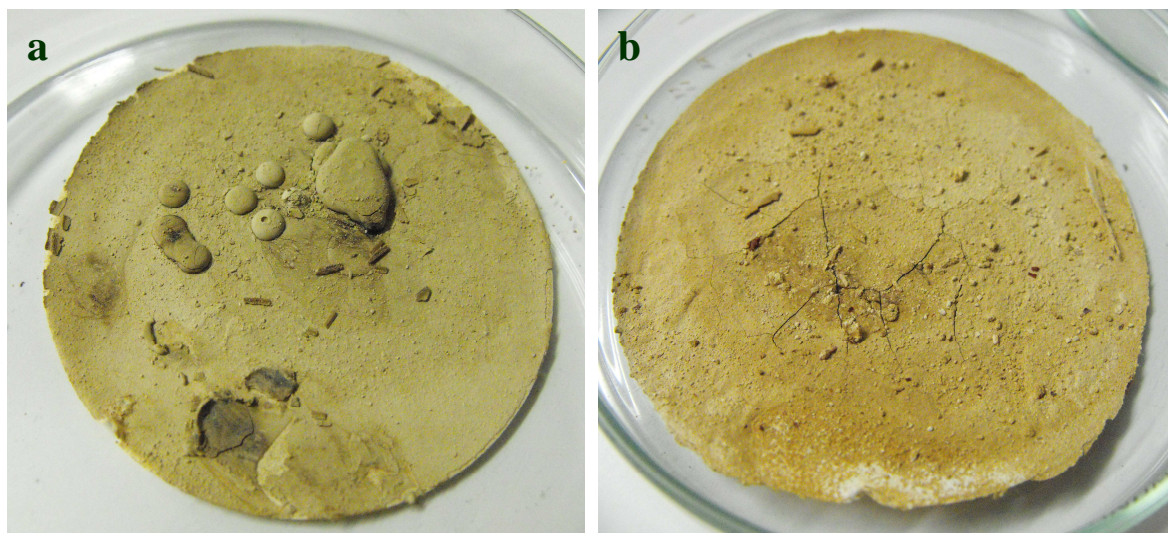


Figura III. 2 - Amostra (a) NaY_AF_A e (b) NaY_AF_B, após lavagem com tolueno e secagem em estufa a 100 °C.

Para promover a polimerização do álcool furfurílico na estrutura zeolítica efectuou-se um tratamento térmico sob fluxo de azoto, de acordo com o seguinte perfil térmico:

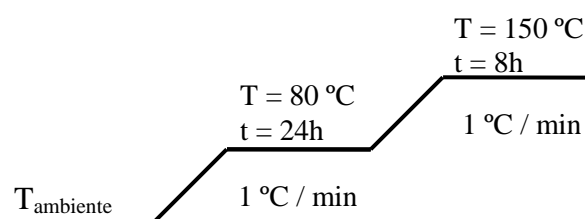


Figura III. 3 - Perfil térmico da polimerização do álcool furfurílico no zeólito NaY.

O tratamento térmico foi realizado num forno tubular horizontal, idêntico ao usado na preparação das amostras apresentadas no capítulo II, utilizando um tudo de aço inox. O procedimento e cuidados com a amostra foram idênticos e o fluxo de azoto foi ajustado para 6,7 cm³/s.

III.1.2. Carbonização

A carbonização do compósito zeólito/álcool furfurílico realizou-se no forno tubular descrito no ponto II.1.1., tendo-se usado um fluxo de N₂ de 6,7 cm³/s, e respeitando o seguinte perfil térmico:

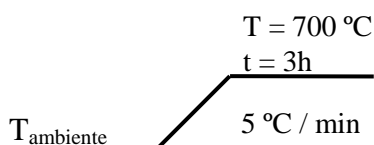


Figura III. 4 - Perfil térmico de carbonização para a obtenção do carvão a partir dos compósitos zeólito NaY/álcool furfurílico.

III.1.3. Remoção da matriz zeolítica e lavagem do carvão

Após a etapa de carbonização, retirou-se o compósito carvão-matriz zeolítica da barquinha e colocou-se num copo de plástico de 250 cm³. Adicionou-se HF (40%), na proporção de 10 cm³ de ácido para 1 g de amostra e manteve-se em repouso na *hotte*, até não se observar a efervescência característica da ocorrência de reacção de mineralização da estrutura zeolítica. Após este período de contacto foi necessário lavar o

carvão. Para isso, encheu-se o copo de plástico com água destilada e esperou-se que o carvão se depositasse no fundo do mesmo. A seguir à deposição do carvão, removeu-se a água e repetiu-se a lavagem pelo menos mais duas vezes, até ser possível passar a amostra para um copo de vidro de maior volume (500 cm³) continuando a lavagem. A adição de água e remoção da mesma após a deposição do carvão prolongou-se até se atingir pH neutro. O processo de lavagem foi então complementado com uma lavagem a quente.

Para se obter 100 mg de carvão a amostra foi lavada durante 4 dias e gastou-se cerca de 5 dm³ de água. No final, as amostras foram secas a 100 °C, durante uma noite, para serem posteriormente pesadas e armazenadas.

Na tabela III.1. apresentam-se as condições experimentais usadas no processo de preparação das amostras

Tabela III. 1 - Parâmetros de preparação das amostras feitas a partir de zeólito NaY e álcool furfurílico.

Amostra	Massa de zeólito NaY (g)	Volume de álcool furfurílico (cm ³)	Volume de tolueno (cm ³)
NaY_AF_A	2	6,8	80
NaY_AF_B	2	3,4	24

III.2. Carvões activados preparados a partir do zeólito HY

III.2.1. Preparação do zeólito HY

Para a preparação destes carvões activados foi necessário obter a forma ácida do zeólito. Para tal, pesaram-se 2 g de zeólito NaY e fez-se uma permuta durante 2 h, à temperatura ambiente, com uma solução de NH_4Cl 1,5 M, na proporção de 10 cm^3 solução/g de zeólito. Ao fim deste tempo, recuperou-se o sólido por decantação e realizou-se nova permuta, nas mesmas condições.

Após as duas permutas, recuperou-se o sólido por filtração a vácuo e lavou-se com água destilada até se obter um teste negativo para a presença de cloretos no filtrado (teste com uma solução de AgNO_3 0,1 M). A amostra lavada foi seca na estufa a 100 °C e calcinada a 500 °C durante 4 horas, sob um fluxo de azoto de 10 cm^3/s . Com este tratamento promoveu-se a decomposição dos iões NH_4^+ obtendo-se o zeólito Y na forma ácida, HY. A calcinação foi realizada no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

III.2.2. Preparação do compósito zeólito-polímero

Os carvões foram preparados com base no procedimento descrito por Johnson e colaboradores [23]. Assim, preparou-se uma mistura do zeólito HY e fenol sólido, na quantidade determinada pelo volume poroso do zeólito ácido. Esta mistura foi colocada num frasco fechado e mantida numa estufa com ventilação, à temperatura de 65 °C durante 24h, não se tendo verificado qualquer mudança de cor da amostra.

Para promover a formação do polímero fenol-paraformaldeído recorreu-se à montagem representada na Figura III.5(a). Deste modo, dentro de um frasco lavador colocaram-se em dois recipientes separados a mistura fenol-zeólito e o paraformaldeído (0,5 g de paraformaldeído para 1,5 g de zeólito HY), como indicado na Figura III.5.(b). Esta montagem foi aquecida num banho de areia, sob vácuo, de modo a aquecer o paraformaldeído até à temperatura de 120 °C e desta forma libertar formaldeído monomérico que foi sendo transferido para o compósito fenol-zeólito na fase gasosa. A

mudança de cor do compósito, de branco para um tom rosado, indica o início da reacção de polimerização. Quando todo o paraformaldeído passou à fase gasosa e o compósito ficou vermelho terminou-se este passo.

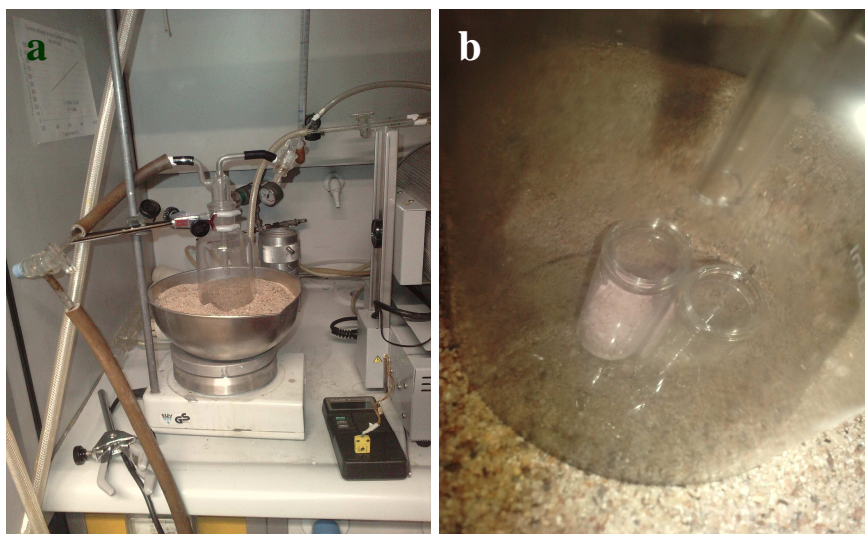


Figura III. 5 – (a) Montagem usada para a reacção de polimerização; (b) pormenor da montagem.

III.2.3. Cross-link do polímero e calcinação

O *cross-link* do polímero e a sequente calcinação foram realizados no forno tubular horizontal, descrito no ponto II.1.1. com a diferença de se ter usado um tubo de aço inox em vez do tubo de cerâmica.

A amostra avermelhada foi colocada numa barquinha de porcelana e aquecida sob fluxo de N₂ (10 cm³/s), de acordo com o perfil térmico da figura III.6. A amostra manteve-se no forno sob fluxo de azoto até atingir a temperatura ambiente, tendo-se logo em seguida procedido à calcinação de acordo com os perfis térmicos esquematizados na figura III.7.

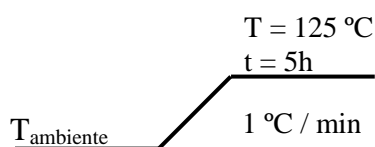


Figura III. 6 - Perfil térmico de *cross-link* do polímero.

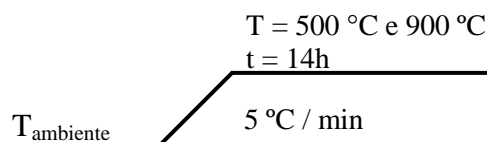


Figura III. 7 - Perfil térmico da calcinação do polímero.

III.2.4. Remoção da matriz zeolítica e lavagem do carvão

A remoção da matriz zeolítica e lavagem do carvão foram realizadas de acordo com o procedimento descrito no ponto III.1.3..

As amostras preparadas a partir do zeólito HY serão denominadas por HY_FF_500 e HY_FF_900, de forma a diferenciar a temperatura de calcinação a que foram sujeitas.

III.3. Técnicas de caracterização

Nesta secção são descritas as técnicas utilizadas na caracterização dos carvões preparados a partir de uma matriz zeolítica. Além destas técnicas as amostras foram também caracterizadas por adsorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e medição do pH_{pzc} , as quais foram descritas anteriormente na secção II.2.

III.3.1. Difracção de raios X

Para a análise por difractometria de raios X (DRX) prepararam-se as amostras (zeólitos, compósitos e carvões) usando um porta-amostras de alumínio com uma cavidade rectangular com cerca de 1mm de profundidade, onde se colocou o material a analisar.

Os difractogramas foram obtidos na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa num difractómetro da marca Philips modelo PW 1710, utilizando uma ampola de cobre.

Os varrimentos foram realizados entre 5 e 40 °2 θ , com um *step size* de 0,005 °2 θ e um *time per step* de 0,250 s, operando a 40 kV e 30 mA no tubo de raios X.

III.3.2. Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa

Para esta análise foi usado KBr como substância de referência. As amostras dos zeólitos, compósitos e carvões foram analisadas sob a forma de misturas em KBr (1% em massa). Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹ e fazendo uma acumulação de 256 varrimentos.

Esta análise foi feita na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, usando um espectrómetro de infravermelho Nicolet 6700 FT-IR (do acrónimo inglês Fourier Transformed Infra red), equipado com um acessório de reflectância difusa e software de aquisição de dados OMNIC 7.2.

III.3.3. Microscopia electrónica de transmissão

A caracterização das amostras foi complementada através da observação por TEM. As imagens foram obtidas no Instituto Superior Técnico, usando um microscópio da marca Hitachi, modelo H-8100. Utilizou-se uma tensão de aceleração de 200 kV, o que corresponde a uma resolução ponto a ponto de 2,7 Å.

IV. Apresentação e discussão dos resultados

IV. 1. Aplicação dos métodos de análise das isotérmicas

Todas as amostras preparadas no decorrer deste trabalho foram caracterizadas através de isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C , tendo algumas sido também caracterizadas pela adsorção de CO₂ a 0 °C. A análise dos resultados das isotérmicas de azoto permitiu determinar os seguintes parâmetros: área específica aparente, A_{BET} , volume poroso total, V_{Total} , volume mesoporoso, V_{Meso} , volume microporoso total, $V_{\alpha Total}$ e volume ultra e supermicroporoso, $V_{\alpha Ultra}$ e $V_{\alpha Super}$, respectivamente.

O volume poroso total foi determinado através da quantidade adsorvida para $p/p^0=0,95$. O $V_{\alpha Total}$ e o $V_{\alpha Ultra}$ foram calculados recorrendo ao método α_s , usando como referência a isotérmica indicada na literatura [36]. O volume correspondente aos supermicroporos obteve-se pela diferença: $V_{\alpha Total}-V_{\alpha Ultra}$. O volume mesoporoso, foi calculado pela diferença $V_{Total}-V_{\alpha Total}$. A área específica aparente foi determinada recorrendo à aplicação da equação de BET para a gama de pressões relativas entre 0,05 e 0,15.

A título de exemplo demonstra-se de seguida o modo como a determinação destes parâmetros foi feita para a amostra NL/1:1/700, cuja isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C se encontra representada na Figura IV.1.

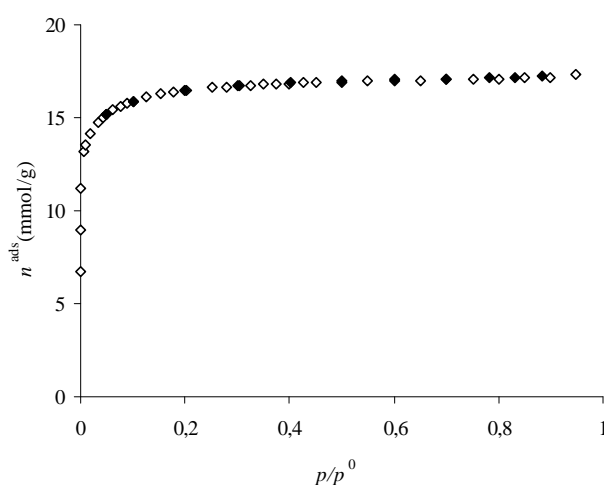


Figura IV. 1 - Isotérmica de adsorção de N₂ a -196 °C da amostra NL/1:1/700. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (◇) e a cheio (◆).

▪ Área específica aparente, ABET

Como anteriormente foi referido, a equação BET traduz-se graficamente na forma $(p/p^0)/[n^{\text{ads}}(1-p/p^0)]$ vs p/p^0 (Figura IV.2.) e permite determinar a quantidade adsorvida necessária para que se forme uma monocamada completa, n_m^a .

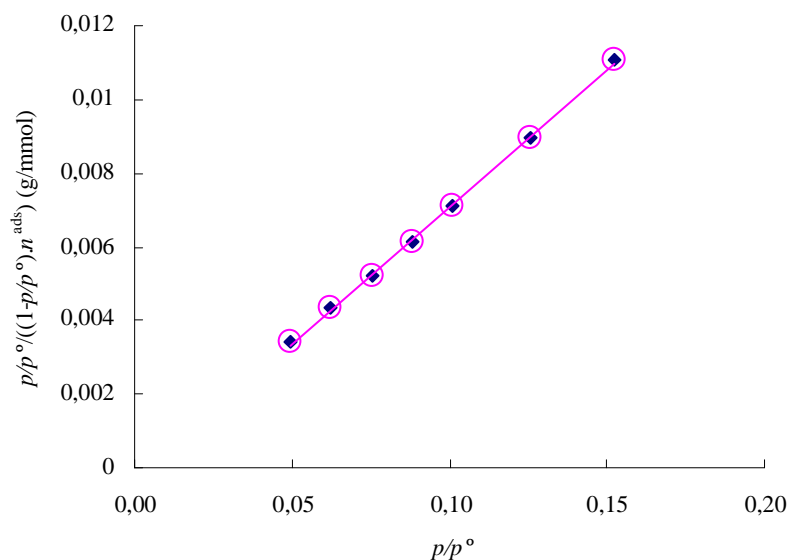


Figura IV. 2 - Representação gráfica da aplicação da equação de BET para a amostra NL/1:1/700.

O ajuste da equação BET aos valores experimentais permite obter uma recta de declive $m = (c - 1)/(n_m^a c)$ e ordenada na origem $b = 1/(n_m^a c)$. No caso da amostra NL/1:1/700 a recta obtida pelo ajuste dos valores experimentais que se situam na gama de pressões relativas entre cerca de 0,05 e 0,15, apresenta a seguinte equação:

$$y = 0,0695x + 2 \times 10^{-5}.$$

Sendo assim:

$$n_m^a = \frac{1}{b + m} = \frac{1}{0,0695 + 2 \times 10^{-5}} = 14,38 \text{ mmol g}^{-1} = 1,438 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$$

A área específica aparente é dada pela equação I.3:

$$A_{\text{BET}} = n_m^a \cdot N \cdot a_m = 1,438 \times 10^{-2} \times 6,022 \times 10^{23} \times 1,62 \times 10^{-19} = 1404 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

▪ Volume poroso

A representação da curva α_s correspondente à amostra em estudo encontra-se na Figura IV.3. Como isotérmica de referência foi usada a curva α_s proposta por Reinoso e colaboradores [36], a qual foi obtida num carvão não poroso.

A aplicação deste método traduz-se graficamente em duas secções lineares, com ordenada na origem diferente de zero, associadas aos efeitos do preenchimento da estrutura porosa.

A região linear correspondente a pressões relativas muito baixas e a valores de $\alpha_s < 1$ traduz o preenchimento dos microporos. O valor da ordenada na origem deste troço linear (Figura IV.3(a)) corresponde então ao volume ultramicroporoso da amostra. Sendo assim, para este caso, o valor obtido para $V_{\alpha \text{ Ultra}}$ foi de 0,16 cm³/g.

Com o aumento da pressão vai ocorrendo o preenchimento dos ultramicroporos até estarem preenchidos na sua totalidade, o que se considera que ocorre para valores de pressões relativas aproximadamente igual a 0,02. A partir deste valor de pressão relativa inicia-se o preenchimento dos supermicroporos presentes na estrutura.

Para valores de α_s mais elevados ($1 < \alpha_s < 2$), quando toda a microporosidade existente já está preenchida, dá-se a adsorção em multicamada na área externa da estrutura da amostra, que graficamente se vai traduzir no segundo troço linear (Figura IV.3.(b)). Da ordenada na origem desta secção recta obtém-se o valor de volume microporoso total, $V_{\alpha \text{ Total}} = 0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$.

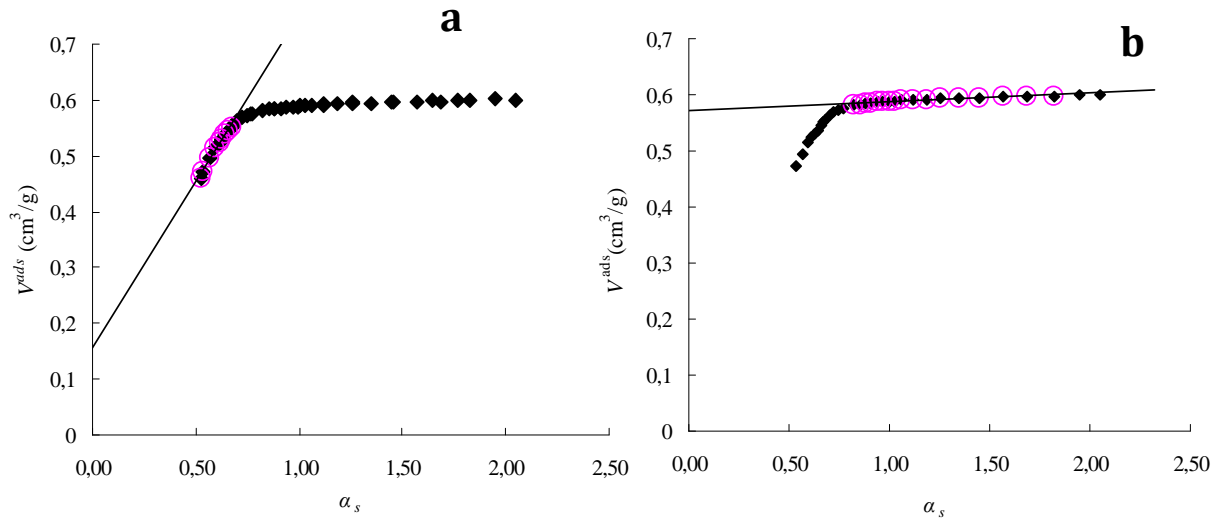


Figura IV. 3 – Representação gráfica da curva α_s da amostra NL/1:1/700.

Após a determinação dos valores de $V_{\alpha_{Total}}$ e $V_{\alpha_{Ultra}}$ é possível calcular o volume supermicroporoso, pela respectiva diferença:

$$V_{\alpha_{Super}} = V_{\alpha_{Total}} - V_{\alpha_{Ultra}}$$

$$V_{\alpha_{Super}} = 0,57 - 0,16$$

$$V_{\alpha_{Super}} = 0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$$

O volume poroso total foi determinado admitindo que a adsorção na superfície externa é desprezável em comparação com a adsorção que ocorre no interior dos poros. Assim, de acordo com a regra de Gurvitsch [30], estimou-se o valor de V_{Total} pela quantidade de azoto adsorvido a $p/p^0 = 0,95$. Para a amostra em estudo, o valor obtido foi de $V_{Total} = 0,61 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Para que a caracterização dos volumes porosos fique completa é necessário determinar o volume mesoporoso, V_{Meso} , recorrendo aos valores de V_{Total} e $V_{\alpha_{Total}}$, pela relação:

$$V_{Total} = V_{\alpha_{Total}} + V_{Meso}$$

$$V_{Meso} = 0,61 - 0,57 = 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$$

A microporosidade das amostras foi também avaliada usando a equação de Dubinin-Raduskevich (DR), a qual foi aplicada aos resultados obtidos na adsorção de N₂ a -196 °C e de CO₂ a 0 °C, na forma linearizada (Equação I.4).

A representação gráfica de $\log w^{ads}$ vs $\log^2(p/p^0)$ para os resultados dos ensaios de adsorção de N₂ a -196 °C e CO₂ a 0 °C na amostra NL/1:1/700 está reproduzida na Figura IV.4.

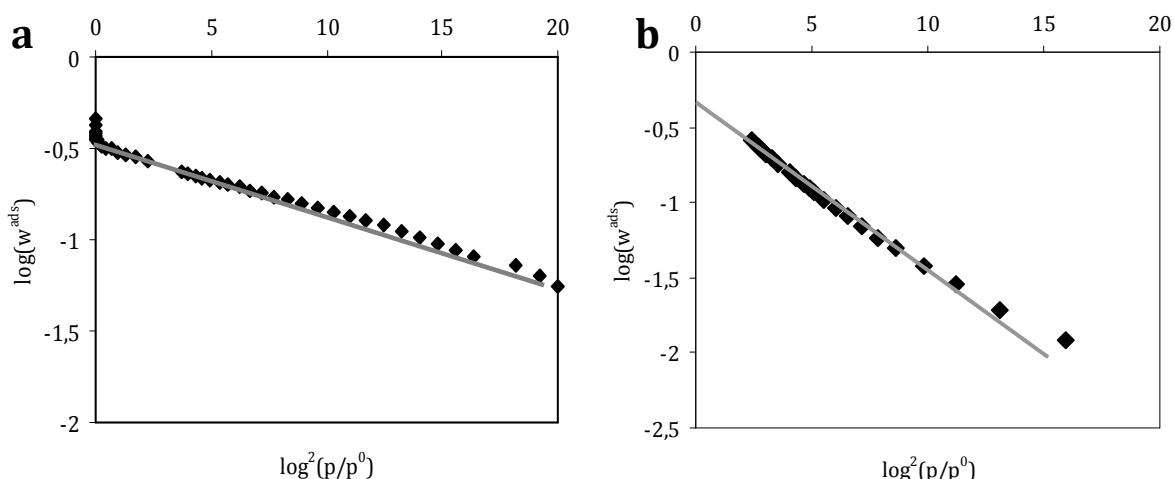


Figura IV. 4 – Representações DR correspondentes à análise das isotérmicas de adsorção de (a) azoto a -196 °C e (b) CO₂ a 0 °C na amostra NL/1:1/700.

Para valores baixos de pressão relativa observa-se um troço linear, com um desvio à linearidade, característico do material não ser exclusivamente microporoso. Este desvio acentua-se com o aumento progressivo do valor de p/p^0 . A ordenada na origem do troço linear permite estimar o volume microporoso total, que será denominado por $V_{DR(N_2)}$ e $V_{DR(CO_2)}$, para os valores estimados a partir das isotérmicas de azoto e dióxido de carbono, respectivamente.

No caso particular da amostra NL/1:1/700, obteve-se o valor de 0,32 cm³/g para $V_{DR(N_2)}$ e de 0,45 cm³/g para $V_{DR(CO_2)}$.

IV.2. Caracterização dos carvões preparados a partir de biomassa

IV.2.1. Ensaio de adsorção

As isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos carvões preparados a partir de biomassa apresentam-se na Figura IV.5.

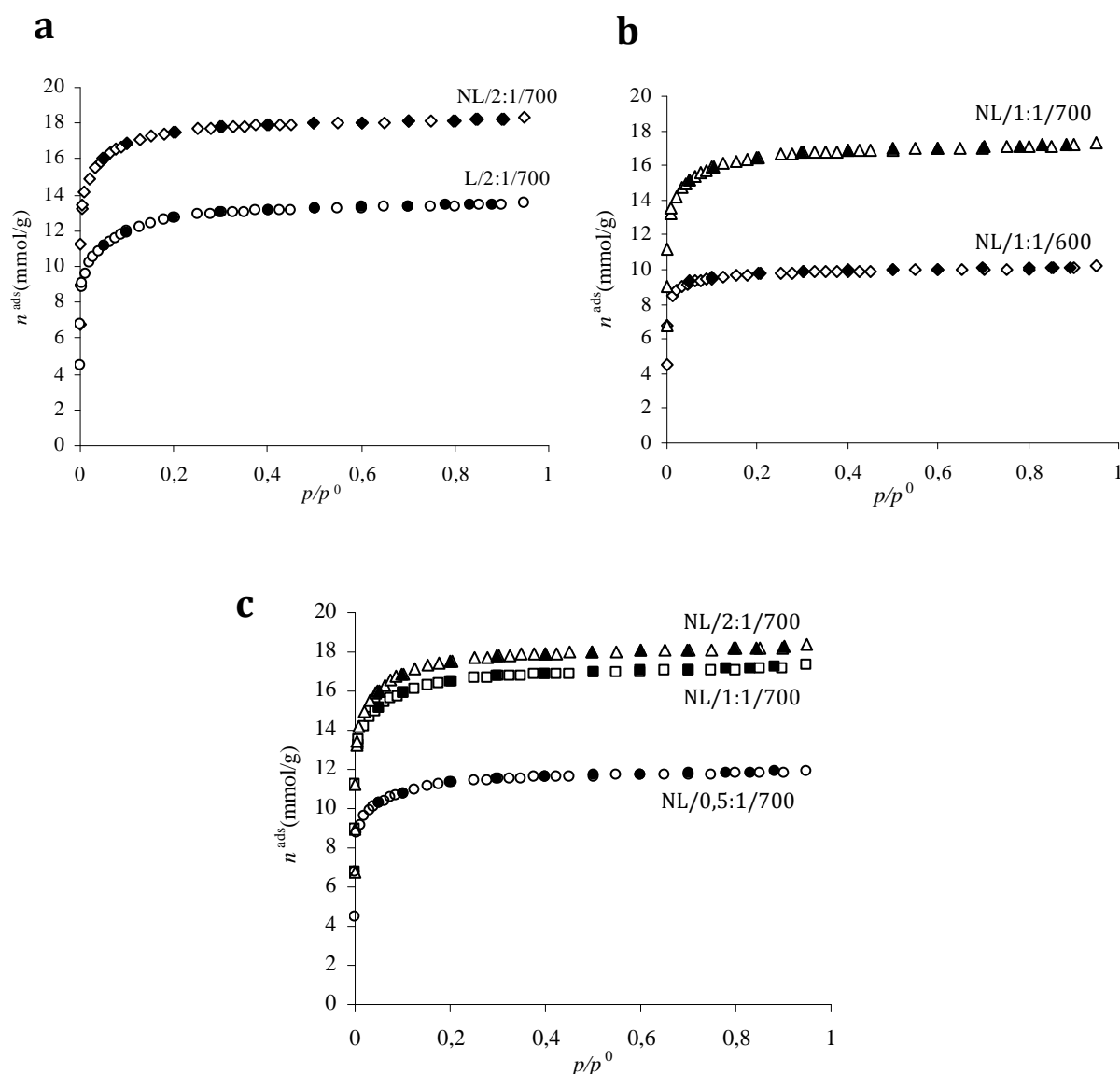


Figura IV. 5 - Isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (a) efeito do tipo de borra de café utilizada; (b) efeito da temperatura de activação; (c) efeito da variação da razão K_2CO_3 :biomassa. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio e cheio.

As isotérmicas são todas do tipo I, apresentando um patamar praticamente paralelo ao eixo das pressões relativas, revelando assim a estrutura microporosa dos materiais.

▪ **Influência do pré-tratamento de lavagem da biomassa**

Como foi referido anteriormente, foram utilizadas borras de café lavadas e borras de café não lavadas. Esta diferença tem repercussões nos resultados obtidos, como se pode verificar comparando as isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras NL/2:1/700 e L/2:1/700 (Figura IV.5.(a)).

Em termos de configuração, as duas isotérmicas são idênticas, no entanto a amostra L/2:1/700 apresenta menor capacidade de adsorção. De acordo com os dados apresentados na Tabela IV.1. verifica-se que ambas as amostras apresentam um valor de A_{BET} bastante elevado, no entanto constata-se que a utilização de borras de café não lavadas permitiu obter uma área superficial aparente e um volume poroso total, cerca de 30% superior.

No que se refere à microporosidade, a amostra L/2:1/700 praticamente não apresenta ultramicroporidade. No caso da amostra NL/2:1/700 constata-se a presença de ultra e supermicroporos, estando favorecida a formação destes últimos ($V_{\alpha\text{Super}} \sim 3 \times V_{\alpha\text{Ultra}}$). Este facto é também fundamentado pela configuração das isotérmicas, observando-se uma curvatura ligeiramente mais arredondada para o caso da amostra NL/1:1/700, que traduz um alargamento da distribuição dos microporos no sentido de se formarem supermicroporos. Deste modo é notório que a natureza do precursor desempenha um papel determinante no desenvolvimento da microporosidade, assim como na distribuição de tamanho de microporos. De facto, deverá existir nas borras de café não lavadas algum componente que propicia a formação de porosidade, particularmente de microporosidade e que com a lavagem das borras é removido do precursor.

Apesar das diferenças referidas relativamente à microporosidade de cada uma das amostras, ambas são constituídas maioritariamente por poros de pequenas dimensões, dado que o seu volume microporoso total corresponde a cerca de 95% do volume poroso total para ambas as amostras.

As amostras praticamente não apresentam mesoporosidade ($V_{\text{Meso}} \approx 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$).

▪ **Influência da variação da temperatura de activação**

As amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/600, diferem apenas na temperatura de activação utilizada. A influência da variação deste parâmetro pode ser observado pelas isotérmicas de adsorção de azoto a -196°C apresentadas na Figura IV.5.(b) que, apesar de apresentarem configurações semelhantes, demonstram que a escolha de uma temperatura de activação mais elevada origina um aumento significativo da capacidade de adsorção. Além disso, a configuração inicial da isotérmica da amostra NL/1:1/700 sugere o favorecimento da formação de microporos mais largos e consequentemente o alargamento da distribuição de tamanhos de poros.

Os valores indicados na Tabela IV.1 mostram que, de facto, o aumento da temperatura de activação de 600 para 700°C se traduz no aumento da A_{BET} , do V_{Total} e do $V_{\alpha\text{Total}}$ em cerca de 40%, para cada um dos parâmetros.

O desenvolvimento da microporosidade também se processa de maneira diferente consoante a temperatura de activação escolhida. A 600°C é favorecido o desenvolvimento da ultramicroporosidade, enquanto que para a amostra activada a 700°C se regista um volume de microporos mais largos ($V_{\alpha\text{Super}}$) significativamente superior a $V_{\alpha\text{Ultra}}$.

As características mesoporosas das amostras não são significativas uma vez que ambas apresentam um valor de V_{Meso} bastante reduzido. De facto é a microporosidade que contribui maioritariamente (94%) para o volume poroso total das amostras.

▪ **Influência da variação da razão K_2CO_3 :biomassa**

A influência da variação da razão K_2CO_3 :biomassa no desenvolvimento da porosidade pode ser analisada pelas isotérmicas que se apresentam na Figura IV.5.(c). Verifica-se uma diferença significativa entre a amostra NL/0,5:1/700 e as restantes. As amostras NL/1:1/700 e NL/2:1/700 aparentam possuir características semelhantes, tanto pela proximidade das isotérmicas como pela semelhança de configuração. Na zona de baixas pressões as isotérmicas destas amostras apresentam uma curvatura mais inclinada que

a amostra NL/0,5:1/700, o que sugere um maior desenvolvimento de microporos mais largos, assim como maior capacidade de adsorção.

Analizando os parâmetros texturais apresentados na Tabela IV.1, observa-se que é a amostra NL/2:1/700 aquela que apresenta os valores mais elevados para todos os parâmetros avaliados, obtendo-se um valor de A_{BET} de 1494 m²/g e um volume poroso total de 0,64 cm³/g.

As três amostras revelam um desenvolvimento significativo do volume correspondente aos supermicroporos sendo este sempre mais acentuado que o volume microporoso. Estes materiais são também essencialmente microporosos, com uma contribuição do volume microporoso de cerca de 94% para o volume poroso total.

Tabela IV. 1. - Parâmetros texturais das amostras obtidas a partir de biomassa.

Amostra	A_{BET} (m²/g)	$V_{\alpha Ultra}^a$ (cm³/g)	$V_{\alpha Super}^a$ (cm³/g)	$V_{\alpha Total}^a$ (cm³/g)	V_{Meso}^b (cm³/g)	V_{Total}^c (cm³/g)
NL/0,5:1/700	953	0,10	0,30	0,40	0,02	0,42
NL/1:1/600	856	0,24	0,10	0,34	0,02	0,36
NL/1:1/700	1404	0,16	0,41	0,57	0,04	0,61
NL/2:1/700	1494	0,15	0,46	0,61	0,03	0,64
NL/1:1/700(HNO₃)	1236	0,12	0,39	0,51	0,04	0,55
L/2:1/700	1048	0,06	0,39	0,45	0,02	0,47

^a Volumes determinados através do método α_s usando como referência a isotérmica proposta por Reinoso *et al.* [36].

^b $V_{Meso} = V_{Total} - V_{\alpha Total}$

^c obtido a partir da quantidade adsorvida para $p/p^0=0,95$.

Tendo em conta os resultados apresentados é possível concluir que, para todas as amostras preparadas, o volume microporoso corresponde a mais de 90% do volume poroso total, demonstrando a natureza essencialmente microporosa destes materiais.

O volume correspondente aos supermicroporos é, de um modo geral, superior ao volume relativo aos microporos mais estreitos. O desenvolvimento preferencial da ultramicroporosidade foi observado apenas para a amostra NL/1:1/600.

Relativamente ao volume mesoporoso verifica-se que os valores estimados se situam entre 0,02 e 0,04 cm³/g, o que indica que existe alguma mesoporosidade na estrutura dos carvões preparados a partir de biomassa mas que se encontra muito pouco desenvolvida.

A amostra que sofreu oxidação, para ser usada nos ensaios de abertura de anel de epóxico foi caracterizada por adsorção de azoto a -196 °C, obtendo-se a isotérmica da Figura IV.6.

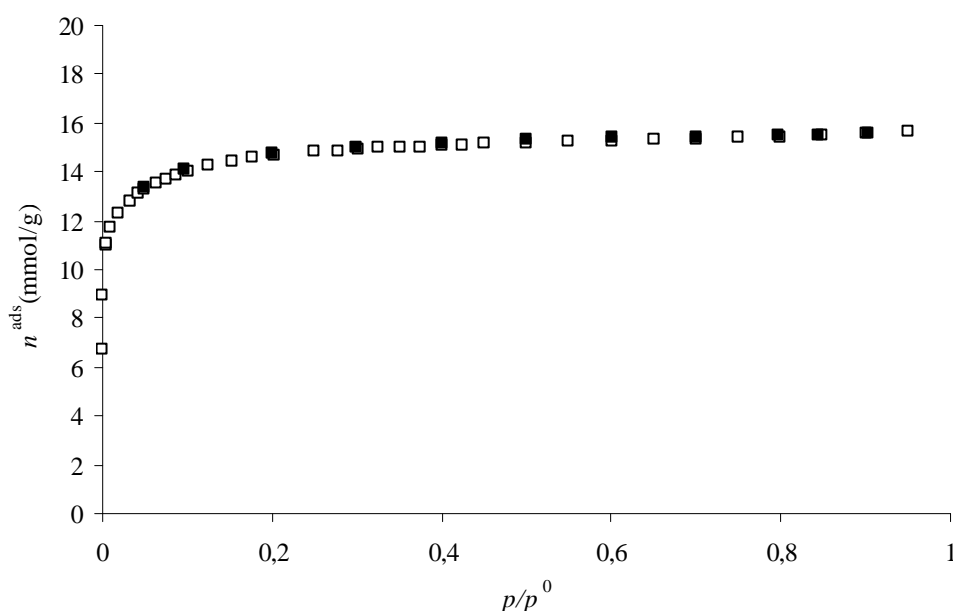


Figura IV. 6 - Isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostras NL/1:1/700(HNO₃). Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (□) e cheio(■).

A isotérmica obtida é igualmente característica do tipo I, tal como as apresentadas anteriormente para as restantes amostras. Os valores estimados para os parâmetros texturais (Tabela IV.1) mostram que se trata de um carvão microporoso, com um volume microporoso que corresponde a 93% do V_{Total} .

Comparando as características texturais desta amostra com as da amostra NL/1:1/700, verifica-se que, tanto a A_{BET} como os diversos volumes porosos são superiores para a amostra NL/1:1/700, com excepção do V_{Meso} que é igual para ambas as amostras.

O processo de oxidação promoveu pois uma diminuição da área específica aparente de aproximadamente 22%, e do volume poroso total em cerca de 10%. Este decréscimo pode resultar da destruição de poros durante o processo de oxidação ou da formação de grupos funcionais junto à entrada dos poros que bloqueiam a entrada das moléculas de azoto durante o processo de adsorção.

A amostra oxidada manteve as características da estrutura microporosa ($V_{\alpha\text{Super}} > V_{\alpha\text{Ultra}}$) que já caracterizavam a amostra NL/1:1/700. Constatou-se que o tratamento oxidativo promoveu um decréscimo praticamente semelhante de todos os volumes que caracterizam a microporosidade.

Uma vez que os dados obtidos a partir dos ensaios de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ apontam para a existência de um volume microporoso acentuado em todas as amostras, efectuaram-se ensaios de adsorção de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ de modo a aprofundar a caracterização deste tipo de porosidade. As isotérmicas obtidas estão representadas na Figura IV.7.

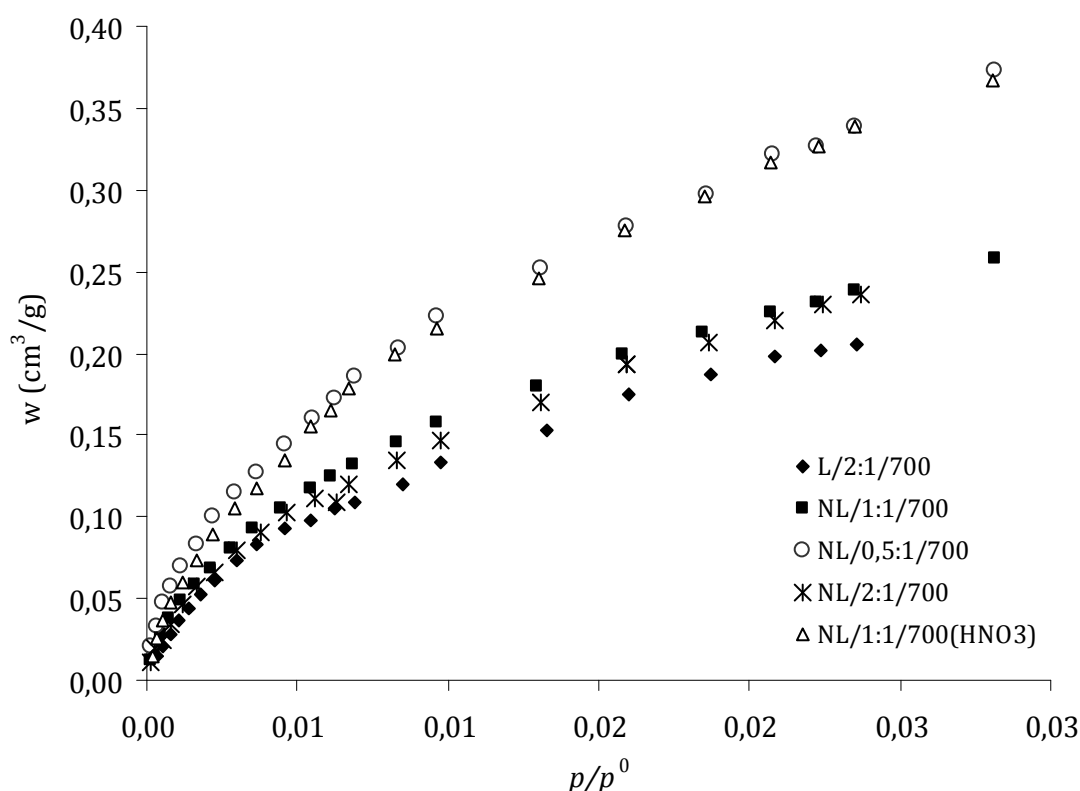


Figura IV. 7 - Isotérmicas de adsorção de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ das amostras preparadas a partir de biomassa.

Analisando as isotérmicas apresentadas pode observar-se que as amostras NL/0,5:1/700 e NL/1:1/700(HNO₃) apresentam isotérmicas muito idênticas, quanto à forma e quanto à capacidade de adsorção, estando praticamente sobrepostas. Por outro lado verifica-se que estes dois carvões têm maior capacidade de adsorção de CO₂ que as restantes amostras.

No que se refere aos outros materiais verifica-se que a amostra L/2:1/700 é a que apresenta a menor capacidade de adsorção enquanto que as curvas correspondentes aos carvões NL/2:1/700 e NL/1:1/700 se encontram praticamente sobrepostas, sugerindo características texturais (microporos) semelhantes.

Na Tabela IV.2. são apresentados os resultados da aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de CO₂ a 0 °C. De modo a facilitar a comparação e interpretação dos resultados, foram também incluídos nesta tabela os valores resultantes da aplicação da equação DR às isotérmicas de N₂ a -196 °C.

Como seria expectável pela análise das isotérmicas, os valores mais elevados de $V_{DR(CO_2)}$ foram obtidos para as amostras NL/0,5:1/700 e NL/1:1/700(HNO₃). Apesar de apresentarem valores de $V_{DR(CO_2)}$ muito próximos entre si, estas amostras distinguem-se na diferença $V_{DR(N_2)} - V_{DR(CO_2)}$. A amostra NL/1:1/700(HNO₃), apresenta uma diferença muito pequena, sendo os valores extremamente próximos, de tal forma que se pode considerar que $V_{DR(CO_2)} \approx V_{DR(N_2)}$. Por outro lado, a amostra NL/0,5:1/700 apresenta uma diferença bastante significativa, ($V_{DR(N_2)} < V_{DR(CO_2)}$) que traduz um comportamento característico de carvões com microporos muito estreitos. A mesma situação observa-se para a amostra NL/1:1/700 que apresenta uma diferença igualmente acentuada entre os valores de $V_{DR(CO_2)}$ e $V_{DR(N_2)}$.

As amostras NL/1:1/700 e NL/2:1/700 apresentam valores de $V_{DR(CO_2)}$ iguais, observando-se por outro lado que, no caso da segunda amostra, o valor de $V_{DR(CO_2)}$ é inferior ao de $V_{DR(N_2)}$. Tal como discutido anteriormente na secção I.2.1.3.3, isto acontece quando a gama de pressões relativas a que ocorre a adsorção de N₂ é superior à gama a que ocorre a adsorção de CO₂.

Por fim, a amostra L/2:1/700, apresenta um valor de $V_{DR(CO_2)} \approx V_{DR(N_2)}$ sugerindo que a sua estrutura microporosa é relativamente estreita mas suficientemente larga para que as moléculas de azoto não sofram limitações difusionais à temperatura a que decorreram os ensaios de adsorção de azoto.

Comparando as amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO₃), observa-se um aumento do valor de $V_{DR(CO_2)}$ mostrando que o tratamento oxidativo provocou um aumento dos microporos mais estreitos.

Tabela IV. 2 – Volumes porosos obtidos a partir da aplicação da equação DR às isotérmicas de adsorção de CO₂ a 0 °C e às isotérmicas de N₂ a -196 °C.

Amostra	$V_{DR(CO_2)}$ (cm³/g)	$V_{DR(N_2)}$ (cm³/g)	$V_{DR(N_2)} - V_{DR(CO_2)}$
NL/0,5:1/700	0,54	0,39	-0,15
NL/1:1/700	0,45	0,32	-0,13
NL/2:1/700	0,45	0,57	0,12
NL/1:1/700(HNO₃)	0,53	0,51	-0,02
L/2:1/700	0,42	0,43	0,01

IV.2.2. Análise Elementar

A análise elementar foi realizada para as amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO₃), apresentando-se os resultados obtidos na Tabela IV.3.

A percentagem relativa do elemento carbono é a mais alta, para ambas as amostras, tal como seria de esperar. Para além da percentagem de carbono, é o elemento oxigénio que maior contribuição dá para a massa total da amostra, sendo por isso o segundo elemento mais abundante.

Comparando as duas amostras entre si, observa-se que a %C diminuiu em cerca de 18% com o tratamento oxidativo, enquanto que a %O aumentou 34%. Também a

percentagem relativa do elemento hidrogénio aumentou em quase 50%. O aumento verificado na percentagem relativa de oxigénio e hidrogénio era já esperado uma vez que o tratamento oxidativo foi feito com HNO_3 com o objectivo de se obter uma amostra de carvão mais ácida do que o material de partida, amostra NL/1:1/700.

A percentagem relativa de azoto não sofreu alteração significativa em consequência do tratamento oxidativo.

Relativamente ao elemento enxofre, este não foi detectado em nenhuma das amostras.

Tabela IV. 3 – Resultados obtidos na análise elementar (% em massa) das amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO_3).

Amostra	% C	%H	%N	%O	%S
NL/1:1/700	71,2	1,7	2,7	24,4	n.d.
NL/1:1/700(HNO_3)	58,3	2,6	2,2	36,9	n.d.

n.d. – não detectado

IV.2.3. pH_{PZC}

O valor do pH no ponto de carga zero foi determinado para as amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO_3), tendo-se obtido os valores de 6 e 3, respectivamente. Ambos os carvões apresentam superfícies ácidas, no entanto, como seria de esperar, verificou-se um decréscimo do valor de pH, em 3 unidades, após o tratamento oxidativo.

Este dado está de acordo com o aumento da percentagem de oxigénio e hidrogénio que se observou com a análise elementar, confirmando-se o aumento do carácter ácido após a oxidação da amostra com HNO_3 .

IV.2.4. Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

Os valores obtidos a partir dos ensaios de dessorção a temperatura programada são apresentados na Tabela IV.4. Estes ensaios apenas foram realizados para as amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO_3).

Tabela IV. 4 – Resultados obtidos nos ensaios de TPD das amostras NL/1:1/700 e NL/1:1/700(HNO₃).

Grupo Funcional	Produto de Decomposição	Temperatura de decomposição (°C)		NL/1:1/700	NL/1:1/700(HNO ₃)
		NL/1:1/700	NL/1:1/700(HNO ₃)	CO – 2,04 µmol/g CO ₂ – 1,06 µmol/g	CO – 2,25 µmol/g CO ₂ – 2,60 µmol/g
Ácido carboxílico	CO ₂	217-555	231-555	0,71	1,04
Ácido láctico	CO ₂	697	712	0,13	0,13
Fenol	CO	690	632	1,30	1,77
Carbonilo	CO	768	-	0,41	-
Anidrido carboxílico	CO + CO ₂	632	619	0,24/0,22	0,14/0,15
Quinona	CO	840	-	0,09	-

A quantidade de grupos funcionais apresentada na Tabela IV.4 encontra-se representada graficamente na Figura IV.8.

Comparando as duas amostras observa-se que o tratamento oxidativo introduziu mais grupos ácidos fortes (ácidos carboxílicos e fenóis) enquanto que houve uma diminuição drástica de ácidos fracos (carbonilos e quinonas) e uma diminuição menos acentuada de anidridos carboxílicos.

O facto de se observar um aumento dos grupos ácidos mais fortes está de acordo com os valores de pH_{PZC} obtidos. A oxidação da superfície do carvão aumentou o carácter ácido deste material.

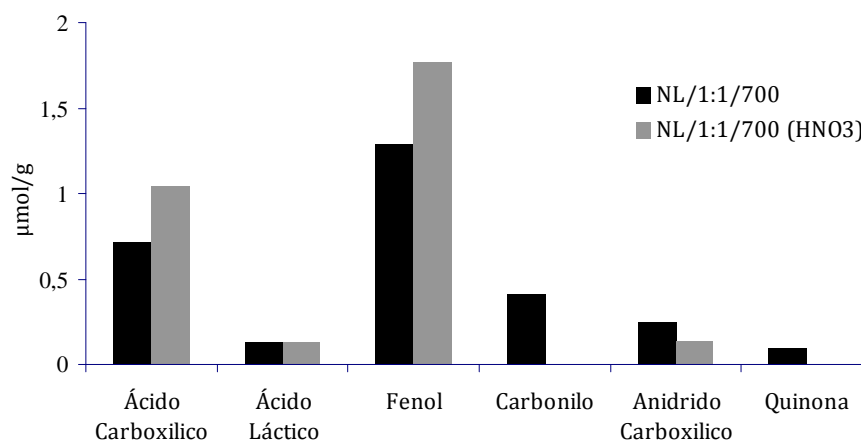


Figura IV. 8 - Quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, determinada pela integração das curvas de CO₂ e CO obtidas no espectro de TPD, usando uma função Gaussiana múltipla [34, 37].

IV.2.5. Ensaios catalíticos

Para avaliar as propriedades catalíticas dos carvões preparados a partir da biomassa foi escolhida a amostra NL/1:1/700. Tal como se referiu anteriormente, antes de ser usada como catalisador a amostra sofreu uma oxidação prévia que levou à obtenção do material que se designou por NL/1:1/700(HNO₃). Como teste catalítico seleccionou-se a reacção de abertura do anel do óxido de estireno cujo esquema reaccional já foi representado esquematicamente na Figura I.5. f

Foram realizados três ensaios diferentes desta reacção, variando a quantidade de catalisador utilizado e o álcool escolhido.

Para o mesmo álcool (etanol) fez-se variar a quantidade de catalisador utilizado, de modo a estudar a influência deste parâmetro na conversão. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura IV.9 e demonstram que para uma massa de catalisador superior, a reacção foi mais rápida, atingindo-se uma conversão praticamente total ao fim de uma hora. Ao reduzir a massa de catalisador para metade, o tempo necessário para se atingir aproximadamente a mesma conversão triplica (Tabela IV.5).

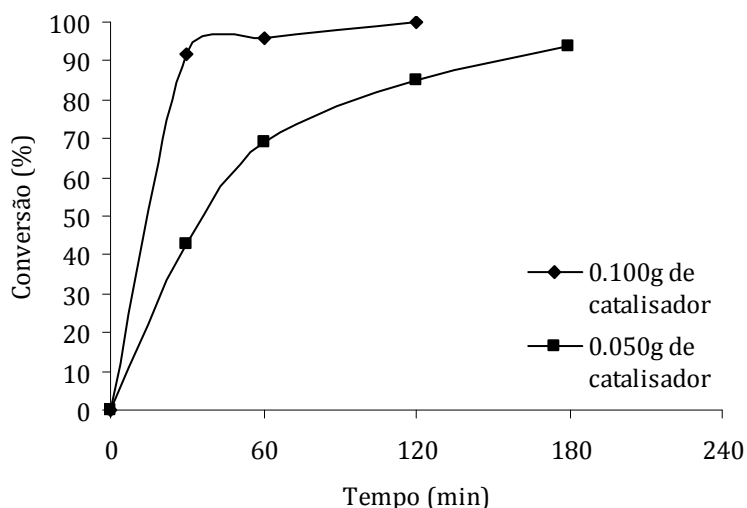


Figura IV. 9 - Comparação da utilização de diferentes massas de catalisador, aplicadas à reacção de abertura de anel do óxido de estireno, utilizando como álcool o etanol.

A influência do tipo de álcool escolhido foi também estudada, realizando dois ensaios em que a massa de catalisador utilizada foi a mesma (0,050 g) mas usaram-se como reagente o etanol e o butanol.

Os resultados apresentados na Figura IV.10 mostram que com etanol se atingiram conversões mais elevadas, num intervalo de tempo mais curto.

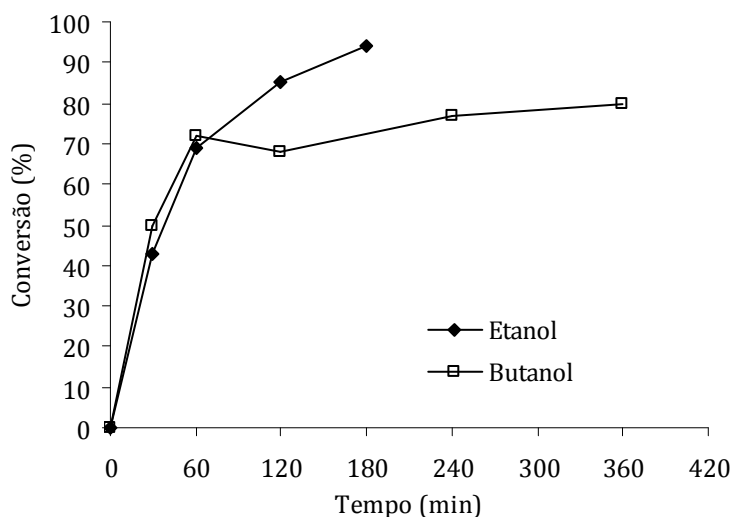


Figura IV. 10 - Comparação da utilização do etanol e do butanol como reagentes da reacção, utilizando a mesma massa de catalisador (0,050 g).

De facto, para o mesmo tempo de reacção (180 minutos) usando etanol atingiu-se uma conversão muito próxima dos 100%, enquanto que, com butanol a conversão foi de 70% (Tabela IV.5).

Tabela IV. 5 – Conversão e selectividade para a reacção de abertura de anel do óxido de estireno, para os diferentes ensaios realizados.

Ensaio	Álcool	Massa de catalisador utilizada (mg)	Tempo de reacção (h)	Conversão (%)	Selectividade (P2) (%)
1	Etanol	0,050	3	94	100
2	Etanol	0,100	1	96	100
3	Butanol	0,050	3	70	97

Os resultados obtidos demonstram que tanto a massa de catalisador como o tipo de álcool escolhido influenciam a conversão e o tempo de reacção. No entanto, a selectividade praticamente não foi afectada por estes parâmetros, observando-se uma selectividade significativamente alta relativamente ao produto P2, para todos os ensaios.

Foi ainda realizado um outro ensaio, idêntico ao ensaio 1, mas em que se reutilizou o catalisador de modo a obter alguma informação sobre a desactivação do mesmo. Foi atingida uma conversão máxima de 54% ao fim de três horas de reacção, com uma selectividade de 100% para o produto P2.

A reutilização do catalisador indicou que o catalisador desactivou após a primeira utilização, uma vez que a conversão atingida foi inferior às anteriormente referidas, mas demonstra que ainda foi possível atingir uma conversão superior a 50% numa segunda utilização, garantindo que o catalisador poderá ser usado pelo menos uma segunda vez, rentabilizando o processo e a sua escolha como catalisador.

Um outro estudo [28], onde foram utilizados carvões preparados de forma diferente dos descritos neste trabalho, demonstra que alguns desses carvões, maioritariamente constituídos por mesoporos permitem atingir conversões totais ao fim de 30 minutos, quando aplicados com suporte de catalisadores a esta mesma reacção. Face aos resultados apresentados na Tabela IV.5, para os carvões maioritariamente microporosos preparados, pode dizer-se que um carvão activado com uma mesoporosidade mais

desenvolvida comparativamente à microporosidade, é preferível para ser aplicado com catalisador desta reacção.

IV.3. Caracterização dos carvões preparados a partir de uma matriz de zeólito Y

Os carvões preparados a partir dos zeólitos NaY e HY foram caracterizados texturalmente, tendo sido avaliada a sua área específica aparente, A_{BET} , o volume poroso total, V_{Total} , o volume mesoporoso, V_{Meso} , o volume microporoso total, $V_{\alpha\text{Total}}$, o volume ultramicroporoso $V_{\alpha\text{Ultra}}$ e o volume supermicroporoso, $V_{\alpha\text{Super}}$, através da análise das suas isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. A aplicação dos diferentes métodos de análise foi idêntica à referida no ponto IV.1.

IV.3.1. Caracterização dos carvões preparados a partir do zeólito NaY

As isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, representadas na Figura IV.11, caracterizam-se por um aumento acentuado da quantidade adsorvida a baixas pressões relativas, e um ciclo de histerese a pressões relativas altas, sugerindo que as isotérmicas obtidas resultam num misto de isotérmicas dos tipos I e IV.

Comparando as isotérmicas verifica-se que a amostra NaY_AF_A apresenta maior capacidade de adsorção, assim como uma inclinação mais acentuada, indicando uma distribuição de tamanho de poros mais larga do que no caso da amostra NaY_AF_B. Assim, numa primeira análise, é evidente que o uso de diferentes volumes de álcool furfurílico na preparação das amostras teve uma influência significativa nas características texturais dos materiais.

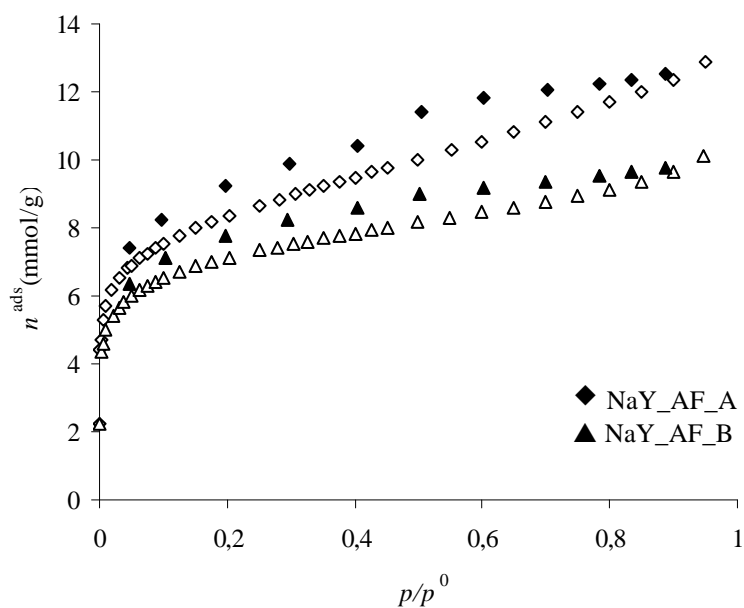


Figura IV. 11 – Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras NaY_AF_A e NaY_AF_B. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (◇ e △) e cheio(◆ e ▲).

Na Tabela IV.6. encontram-se os valores das características texturais destas amostras, determinados a partir dos dados obtidos durante os ensaios de adsorção de azoto a -196 °C.

A utilização do dobro do volume de álcool furfurílico (amostra NaY_AF_A) permitiu aumentar a A_{BET} em 16%, e o V_{Total} em 22%. Nenhuma das amostras revelou a presença de ultramicroporosidade, sendo o volume microporoso total constituído integralmente por microporos mais largos, supermicroporos. O valor do volume microporoso total não sofreu alterações significativas com a utilização de diferentes volumes de álcool furfurílico na preparação das amostras.

A amostra NaY_AF_A revela um volume poroso total constituído equitativamente por mesoporos e microporos, enquanto que a amostra NaY_AF_B demonstra ter uma constituição maioritariamente microporosa, embora também apresente alguma mesoporosidade.

Comparando os valores obtidos com os valores atribuídos aos parâmetros texturais da matriz, o zeólito NaY, verifica-se que as áreas A_{BET} e os volumes microporosos obtidos para os carvões, apesar de serem menores do que no caso do zeólito, apresentam

valores próximos deste. Verifica-se também o desenvolvimento de alguma mesoporosidade que era praticamente existente na matriz e observa-se o aumento do volume poroso total para o caso da amostra NaY_AF_A, ligeiramente superior ao apresentado para NaY.

Tabela IV. 6 – Características texturais das amostras NaY_AF_A e NaY_AF_B

Amostra	A_{BET} (m²/g)	V_{αUltra}^a (cm³/g)	V_{αSuper}^a (cm³/g)	V_{αTotal}^a (cm³/g)	V_{Meso}^b (cm³/g)	V_{Total}^c (cm³/g)
NaY_AF_A	675	0	0,22	0,22	0,23	0,45
NaY_AF_B	569	0	0,21	0,21	0,14	0,35
NaY	772	-	-	0,31	0,08	0,39

^a Volumes determinados através do método α_s usando como referência a isotérmica proposta por Reinoso *et al.* [36].

^b $V_{Meso} = V_{Total} - V_{\alpha Total}$

^c Obtido a partir da quantidade adsorvida para $p/p^0=0,95$.

Pela aplicação do método DFT aos resultados de adsorção de N₂ a -196 °C foi possível obter a distribuição de tamanho de poros para estas amostras (Figura IV.12).

A amostra NaY_AF_B exibe uma larga fracção de supermicroporos, apresentando uma distribuição estreita dos mesmos, centrada em 1,1 nm enquanto que, a amostra NaY_AF_A apresenta uma distribuição mais larga e bimodal, centrada a 1,1 e 1,3 nm.

Para um tamanho de poros mais elevada, na ordem dos mesoporos, comprova-se que ambas as amostras apresentam alguma mesoporosidade.

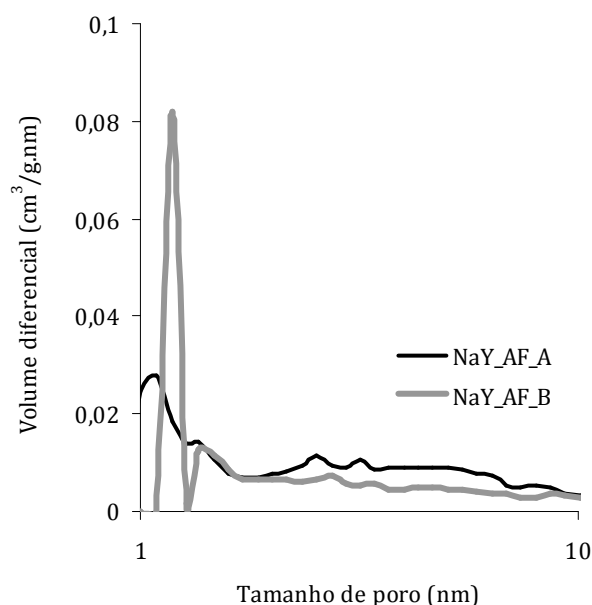


Figura IV. 12 – Distribuição de tamanho de poros das amostras NaY_AF_A e NaY_AF_B, obtida pelo método DFT aplicado às isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C.

Na caracterização destes carvões foram também traçados os difractogramas de raios X (Figura IV.13) das amostras preparadas, do zeólito NaY e de um compósito NaY_AF_A.

O difractograma do zeólito NaY apresenta os picos característicos da estrutura faujasítica [38]. A análise do difractograma do compósito permite verificar que a estrutura cristalina da matriz zeolítica se manteve intacta, ou seja, não sofreu alterações após o processo de polimerização.

Para o carvão NaY_AF_B observa-se um pico a $2\theta \sim 25^\circ$ a que corresponde um valor do espaço interplanar de cerca de 0,35 nm. Este pico é característico da matriz carbonácea, no entanto, este valor afasta-se um pouco do valor ideal para a grafite ($d_{002}=0,3354$ nm), indicando que os materiais obtidos terão uma cristalinidade pouco desenvolvida em comparação com a grafite.

Os restantes picos que se observam nos difractogramas das amostras são indicativos da existência de vestígios de zeólito na estrutura do carvão. No entanto, esses picos não são observados exactamente na mesma posição que no difractograma do zeólito, ou seja, parece ter havido uma modificação da estrutura zeolítica em consequência do processo de carbonização e lavagem com HF. Esta modificação traduz-se num ligeiro deslocamento dos picos no difractograma para valores de 2θ inferiores, indicando que a estrutura zeolítica sofreu alguma desaluminação em consequência do processo de carbonização.

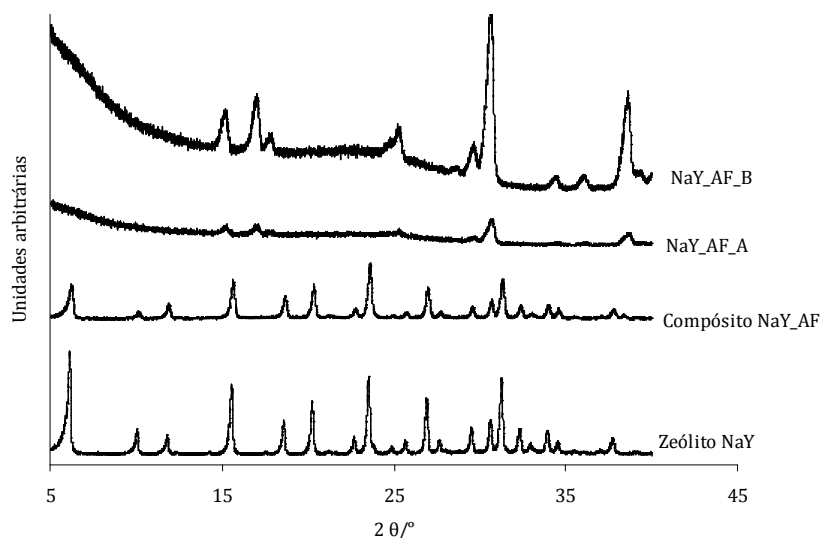


Figura IV. 13 – Difractograma de raios X do zeólito NaY, dos carvões NaY_AF_A e NaY_AF_B e da amostra NaY_AF_A antes de ser carbonizada.

Foram também traçados os espectros de infravermelho para a amostra NaY_AF_B e para o zeólito NaY (Figura IV.14).

Confirma-se que não houve modificação da estrutura zeolítica, durante o processo de polimerização, uma vez que os espectros do zeólito NaY e do compósito são idênticos. Ambos apresentam bandas muito intensas a 1045 e 1652 cm^{-1} e que não são praticamente observadas no espectro do carvão. Além disso, observa-se igualmente uma banda a 3477 cm^{-1} que poderá indicar a presença de água adsorvida, no compósito e no zeólito mas que não se observa para o caso do carvão NaY_AF_B. Este último mostra uma banda intensa a 665 cm^{-1} que pode ser atribuída a ligações C-H. A banda relativa à grafite, a 1652 cm^{-1} não apresenta uma intensidade muito acentuada, ou seja, este carvão, comparativamente à grafite apresenta uma estrutura menos organizada isto é menos cristalina.

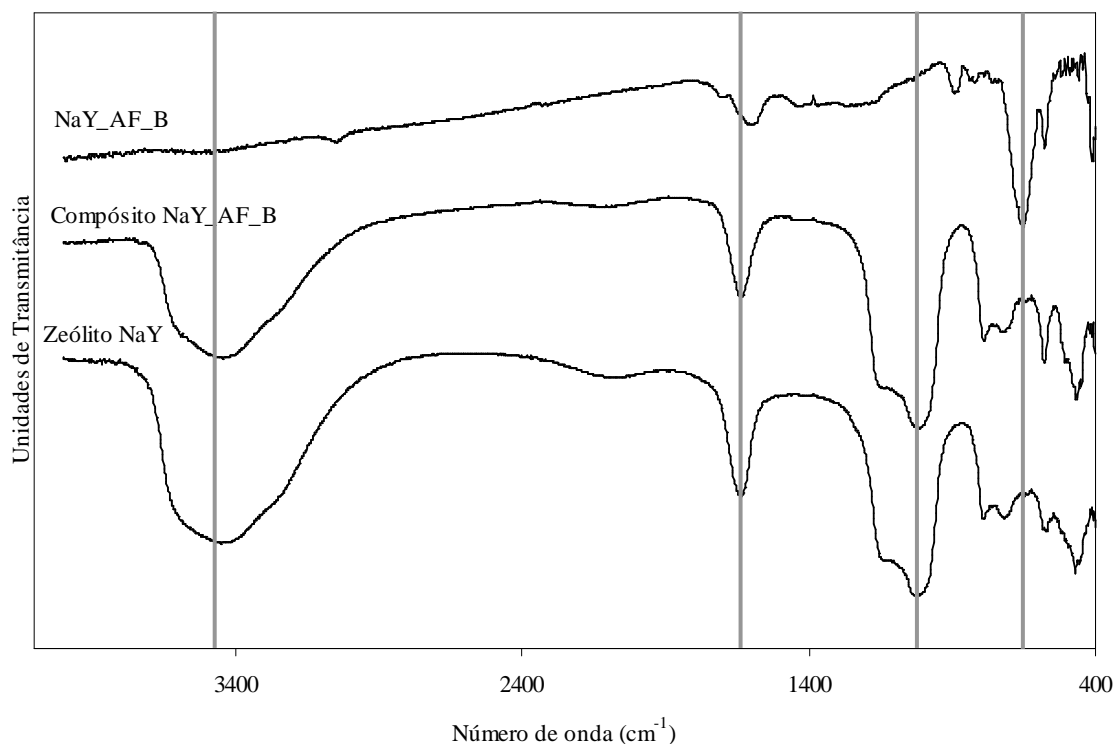


Figura IV. 14 - Espectros de Infravermelho do zeólito NaY, do carvão NaY_AF_B e da amostra NaY_AF_B antes de ser carbonizada.

As imagens obtidas por TEM para as duas amostras apresentam-se de seguida na Figura IV.15.

A amostra NaY_AF_A revela uma estrutura sem forma definida e densa, apresentando um rendilhado muito pouco homogêneo (Figura IV.15(b)). A amostra NaY_AF_B, por seu lado, apresenta uma estrutura bem mais organizada, sugerindo prismas rectangulares (Figura IV.15(c)) e um rendilhado heterogêneo muito bem definido (Figura IV.15(d)) que advém da estrutura tridimensional do zeólito NaY.

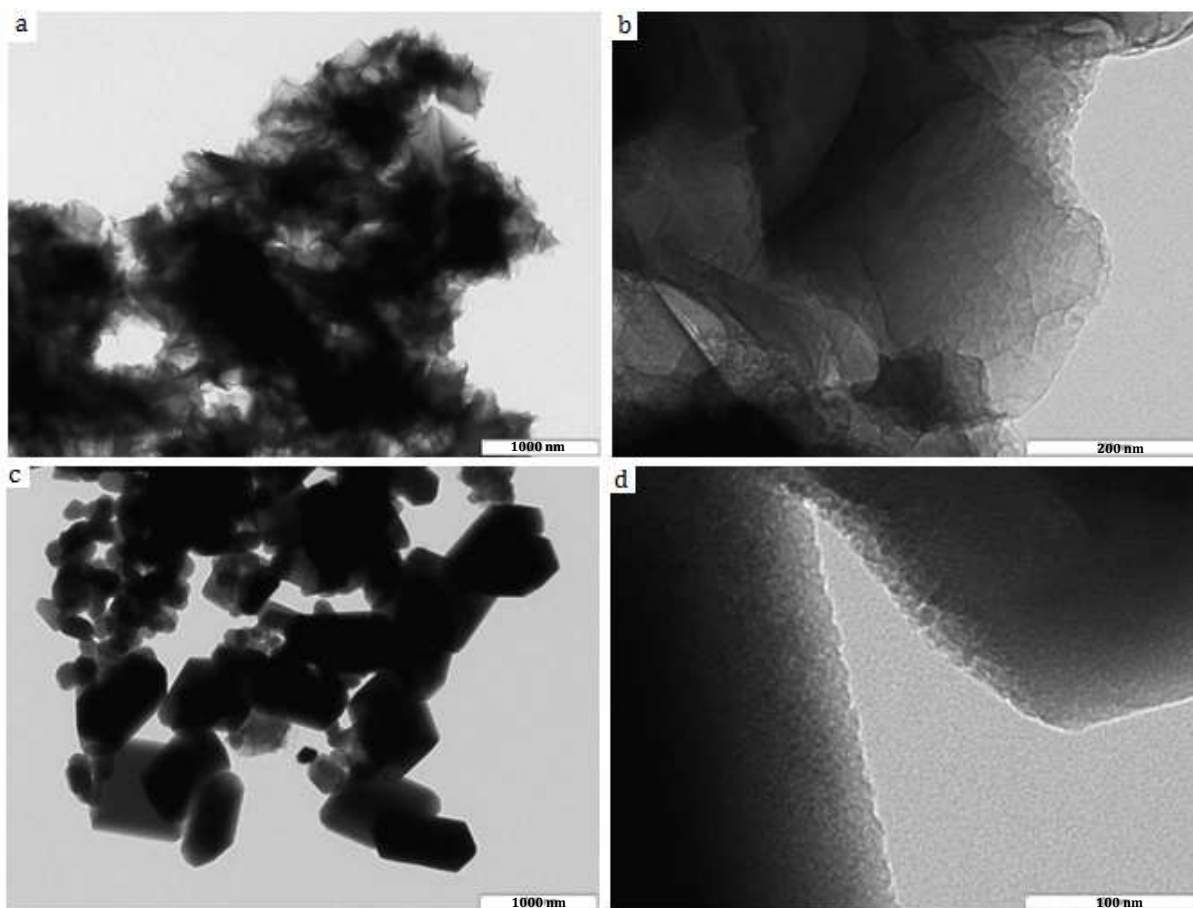


Figura IV. 15 – Imagens obtidas por TEM dos carvões preparados a partir do zeólito NaY (a) amostra NaY_AF_A (b) pormenor da amostra NaY_AF_A (c) amostra NaY_AF_B (d) pormenor da amostra NaY_AF_B.

Ambas as amostras se revelaram sensíveis ao feixe de electrões a que foram sujeitas durante a obtenção das imagens TEM, pois durante a observação a sua morfologia sofreu alterações.

A comparação dos resultados obtidos para a amostra NaY_AF_A com os da literatura [24], permite concluir que no presente estudo foi possível preparar um carvão activado com uma área específica superior e com uma mesoporosidade mais desenvolvida do que o indicado na literatura.

IV.3.2. Caracterização dos carvões preparados a partir do zeólito HY

Os ensaios de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ nas amostras HY_FF_500 e HY_FF_900 permitiram obter as isotérmicas apresentadas na Figura IV.16.

A configuração das duas isotérmicas é bastante semelhante, embora se verifique um aumento mais acentuado da quantidade adsorvida, a baixas pressões relativas, para a amostra HY_FF_900, o que indica um maior volume de microporos. A isotérmica desta amostra revela também um ciclo de histerese, sugerindo que a isotérmica obtida resulta numa mistura de isotérmicas dos tipos I e IV.

A isotérmica da amostra HY_FF_900 caracteriza-se por uma curvatura mais arredondada indicando um possível alargamento da distribuição de microporos, no sentido de se formarem microporos de maiores dimensões, supermicroporos, comparativamente à amostra HY_FF_500, cuja curvatura é menos arredonda.

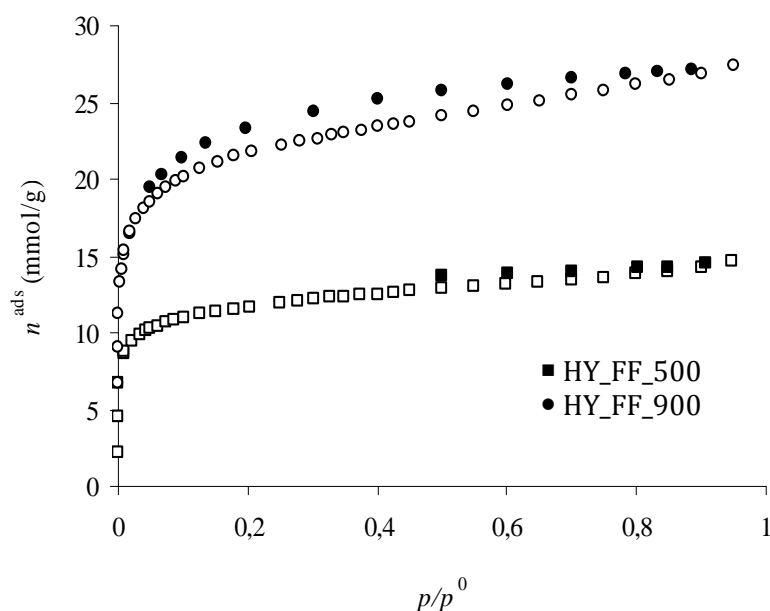


Figura IV. 16 - Isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C das amostras HY_FF_500 e HY_FF_900. Os pontos de adsorção e dessorção são representados, respectivamente, a vazio (□ e ○) e cheio(■ e ●).

A tabela IV.7. apresenta os parâmetros texturais obtidos para as amostras HY_FF_500 e HY_FF900.

A amostra HY_FF_900 apresenta um valor de área específica aparente assim como um volume poroso total bastante elevados e superiores aos de HY_FF_500, indicando que a calcinação do polímero a uma temperatura mais elevada terá proporcionado as

condições necessárias à formação de um carvão com uma porosidade mais desenvolvida.

Relativamente à ultramicroporosidade, a amostra HY_FF_900 não apresenta valores indicativos da existência de microporos mais pequenos na sua estrutura, ao contrário da amostra HY_FF_500 que, apesar de apresentar um valor de $V_{\alpha Ultra}$ bastante baixo, possui alguma ultramicroporosidade.

O desenvolvimento de microporos mais largos é favorecido para ambas as amostras, sendo no entanto mais significativo para a amostra HY_FF_900, o que está de acordo com a forma da isotérmica.

Ambas as amostras apresentam alguma estrutura mesoporosa mais significativa no caso da amostra HY_FF_900.

Comparando os valores obtidos para os carvões preparados, com os observados para o zeólito HY verifica-se que foram obtidas áreas A_{BET} bastante superiores assim como valores de volume poroso total. Observa-se também que ocorreu o desenvolvimento de alguma mesoporosidade que é praticamente inexistente na estrutura zeolítica.

Tabela IV. 7 - Características texturais das amostras HY_FF_500 e HY_FF_900 e do zeólito HY.

Amostra	A_{BET} (m²/g)	$V_{\alpha Ultra}^a$ (cm³/g)	$V_{\alpha Super}^a$ (cm³/g)	$V_{\alpha Total}^a$ (cm³/g)	V_{Meso}^b (cm³/g)	V_{Total}^c (cm³/g)
HY_FF_500	960	0,05	0,33	0,38	0,13	0,51
HY_FF_900	1798	0,01	0,67	0,68	0,28	0,96
HY	772	-	-	0,31	0,08	0,39

^a volumes determinados através do método α_s usando como referência a isotérmica proposta por Reinoso *et al.* [36]

^b $V_{Meso} = V_{Total} - V_{\alpha Total}$

^c obtido a partir da quantidade adsorvida para $p/p^0=0,95$.

A distribuição de tamanho de poros para estes dois carvões que se apresenta na Figura IV.17, revela uma distribuição bimodal bastante semelhante para ambas as amostras.

Ambos os carvões são microporosos, exibindo uma distribuição centrada a 1,1-1,2 nm e outra centrada a 1,5 nm. No entanto, apresentam também uma distribuição menos bem definida, relativamente à mesoporosidade. Este carácter mesoporoso é maior para a amostra HY_FF_900, uma vez que a área abaixo da curva é mais elevada, que para a amostra HY_FF_500.

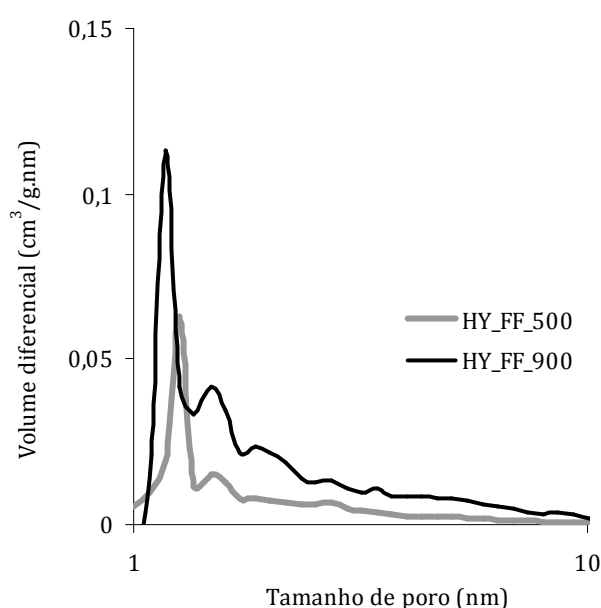


Figura IV. 17 - Distribuição de tamanho de poros das amostras HY_FF_500 e HY_FF_900, obtida pelo método DFT aplicado às isotérmicas de adsorção de N₂ a -196 °C.

De forma a complementar a caracterização destes carvões, as amostras foram caracterizadas por difracção de raios X (Figura IV.18).

O difractograma do zeólito HY apresenta vários picos, idênticos aos observados no difractograma do zeólito NaY (Figura IV.13), indicando que os tratamentos que foram realizados para a obtenção da forma ácida do zeólito NaY não influenciaram a estrutura zeolítica.

O compósito apresenta um padrão de difracção idêntico ao observado para o zeólito HY, comprovando-se assim que não houve modificações da matriz, após a polimerização.

O difractograma da amostra HY_FF_900 apresenta três picos mais evidentes a 12° , 24° e 29° , picos estes que também se observam no difractograma do zeólito HY, indicando vestígios de matriz ainda presentes neste carvão activado.

Relativamente à amostra HY_FF_500, o difractograma revela que não foi possível obter um carvão com uma estrutura ordenada. Observa-se um pico a 38° (2θ) que poderá corresponder a alguns vestígios da matriz zeolítica.

Comparando a amostra HY_FF_900 com a do zeólito HY observa-se um ligeiro deslocamento dos picos para valores de 2θ superiores, o que indica que possa ter havido alteração da estrutura cristalina do zeólito após o tratamento de calcinação e lavagem com ácido fluorídrico.

O difractograma da amostra HY_FF_900 apresenta um pico a $2\theta \sim 25^\circ$, a que corresponde uma distância interplanar de 0,36 nm. Este poderá corresponder à matriz carbonácea, cujo pico nesta gama de ângulos de difracção corresponde a uma distância interplanar da ordem de 0,3354 nm. A diferença do valor obtido para o correspondente à grafite revela que a amostra preparada não terá uma estrutura tão bem organizada como seria desejável.

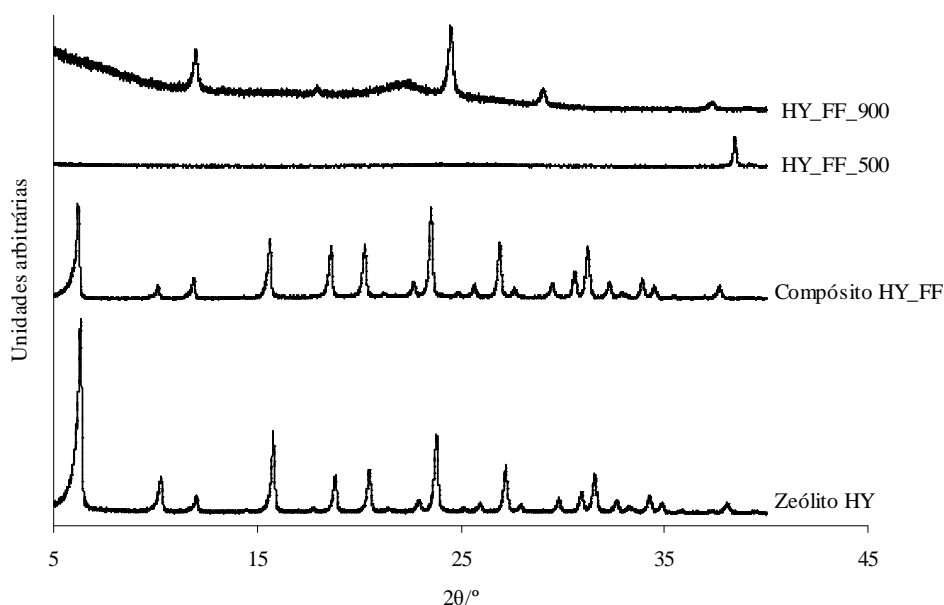


Figura IV. 18 - Difractograma de raios X do zeólito HY, dos carvões HY_FF_500 e HY_FF_900 e do compósito HY_FF.

Pela análise dos espectros de infravermelho (Figura IV.19), observa-se para o zeólito HY uma banda muito intensa, a cerca de 1050 cm^{-1} . Esta banda não se observa tão intensamente no espectro do carvão HY_FF_900, mas indica a presença de zeólito na estrutura do carvão preparado. A 1650 cm^{-1} o espectro da amostra apresenta uma banda intensa, relativa às ligações C-C e ainda uma banda a 3635 cm^{-1} que possivelmente indica a presença de grupos OH, indicando a presença de água adsorvida na amostra.

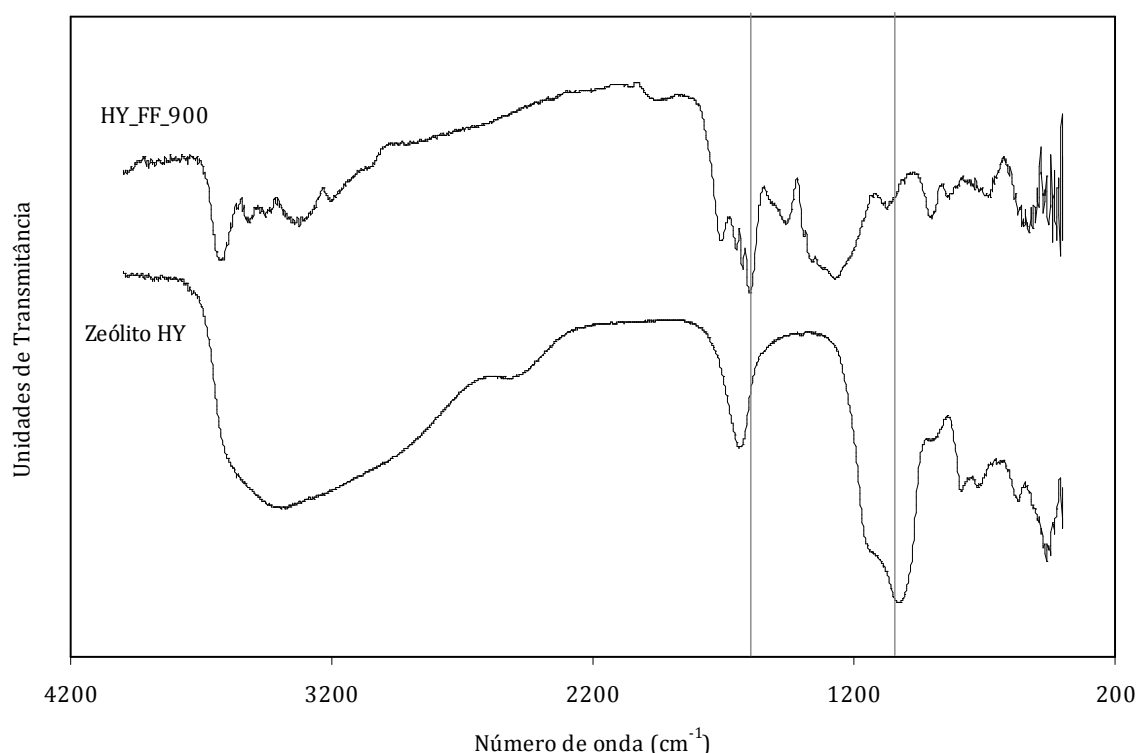


Figura IV. 19 - Espectros de infravermelho do zeólito HY e do carvão HY_FF_900

As imagens obtidas por TEM para os dois carvões preparados demonstram, para ambas as amostras, a existência de cristalites com formação quadrangular (Figuras IV.20(a) e (c)) e um rendilhado que revela a rede de canais formada pela remoção da matriz (Figuras IV.20(b) e (d)). Estes dois aspectos encontram-se especialmente bem definidos para a amostra HY_FF_900.

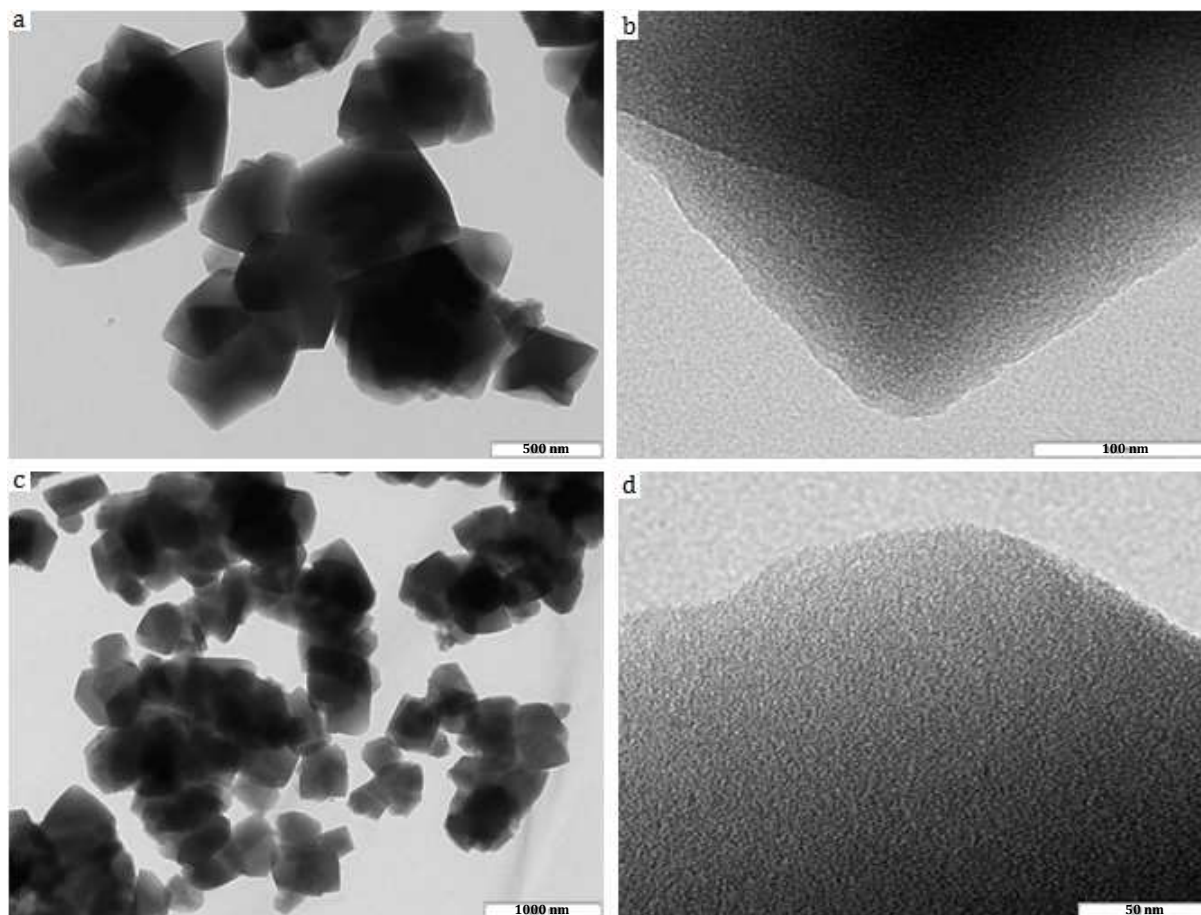


Figura IV. 20 – Imagens obtidas por TEM dos carvões preparados a partir do zeólito HY (a) amostra HY_FF_500 (b) pormenor da amostra HY_FF_500 (c) amostra HY_FF_900 (d) pormenor da amostra HY_FF_900.

Comparando os valores obtidos neste trabalho com os descritos na literatura [23], verifica-se que, seguindo um procedimento experimental idêntico foi possível obter carvões activados com áreas específicas aparentes significativamente superiores e, para a amostra HY_FF_500, também um volume poroso mais elevado. Relativamente à distribuição de tamanho de poros, ambos os estudos apresentam distribuições bimodais.

Conclusões e perspectivas futuras

O objectivo deste trabalho incidiu na preparação de materiais de carbono a partir de biomassa e usando como matriz o zeólito Y.

Os carvões obtidos foram caracterizados química e texturalmente através das técnicas de adsorção de azoto e dióxido de carbono, análise elementar, medição do pH_{pzc}, dessorção a temperatura programada, espectroscopia de infravermelho e difracção de raios X.

Em relação aos carvões obtidos a partir de biomassa, estes apresentam isotérmicas de adsorção do tipo I, características de sólidos essencialmente microporosos.

Foi estudada a influência do pré-tratamento da biomassa, concluindo-se que os carvões preparados a partir de borras de café não lavadas apresentam os valores dos parâmetros texturais mais elevados, sendo por isso melhores para a preparação dos carvões activados.

Foi também avaliada a influência da temperatura de activação, que revelou a obtenção de uma maior área superficial aparente, volume poroso total e volume microporoso total para quando se utiliza uma temperatura de activação mais elevada (700 °C). A 600 °C é favorecido o desenvolvimento da ultramicroporosidade enquanto que a 700 °C é favorecido o desenvolvimento da supermicroporosidade.

Estudou-se a influência da variação da razão K₂CO₃:biomassa de modo a avaliar o desenvolvimento da porosidade e os valores mais favoráveis foram obtidos para os rácios 1:1 e 2:1.

Foi escolhido um dos carvões sintetizados para ser testado numa reacção de alcoólise de abertura de anel do óxido de estireno. Para isso foi feita uma oxidação da amostra escolhida, com HNO₃ e a sua caracterização revelou que o tratamento oxidativo fez diminuir ligeiramente os parâmetros texturais comparativamente à amostra antes de

ser oxidada. No entanto, verificou-se o aumento do carácter ácido após o tratamento oxidativo.

Esta amostra foi utilizada, como já foi referido, numa reacção de abertura de anel do óxido de estireno. Foi estudada a variação da massa de catalisador e concluiu-se que aumentando a massa de catalisador aumenta-se a velocidade da reacção, obtendo-se uma conversão de 96% uma vez que, com o aumento da massa de catalisador, aumentam o número de centro activos disponíveis.

Foi também estudada a influência do tipo de álcool utilizado como reagente e embora numa fase inicial o comportamento seja idêntico para os dois álcoois escolhidos (etanol e butanol), após uma hora de reacção o seu comportamento diferencia-se, sendo a velocidade e a conversão mais elevadas usando o etanol. Apesar de se tratarem de dois álcoois de cadeia linear o etanol apresenta uma cadeia mais pequena, o que lhe confere uma maior facilidade para chegar aos centros activos que se encontram no interior da porosidade do catalisador. O butanol sendo um álcool de cadeia maior, poderá ter mais dificuldades em chegar aos poros do catalisador obtendo-se conversões inferiores.

Para completar o estudo catalítico reutilizou-se o catalisador e verificou-se que, para o mesmo tempo de reacção, a conversão obtida foi inferior, indicando que há desactivação do catalisador. No entanto a conversão ainda é suficientemente elevada para que este possa ser novamente utilizado, permitindo duas utilizações.

Relativamente aos carvões preparados a partir de uma matriz de zeólito Y, obtiveram-se carvões com características texturais semelhantes às referidas na literatura. No entanto os carvões sintetizados neste trabalho apresentam um maior valor de área superficial aparente.

Tendo em conta que os carvões sintetizados a partir da biomassa são de mais fácil preparação, futuramente, seria interessante continuar a testar estes materiais, como suportes de catalisadores noutro tipo de reacção, ou como adsorventes.

Seria também interessante sintetizar carvões a partir de uma biomassa com um tratamento diferente, por exemplo, a partir de borras de café que tenham sido sujeitas a

um pré-tratamento com fluídos supercríticos e estudar a sua caracterização e possível aplicabilidade.

Bibliografia

1. Marsh, H.; Reinoso, F.R., *Activated Carbon* 2006, Oxford: Elsevier.
2. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W., *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. 1999, San Diego: Academic Press.
3. Bandosz, T.J., *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Vol. Volume 7. 2006, New York: Academic Press.
4. Caturla, F.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F., *Preparation of Activated Carbon by Chemical Activation with ZnCl₂*. Carbon, 1991. **29**(7) 999-1007.
5. Jagtoyen, M.; Derbyshire, F., *Some Considerations of the Origins of Porosity in Carbons from Chemically Activated Wood*. Carbon, 1993. **31**(7) 1185-1192.
6. Jagtoyen, M.; Thwaites, M.; Stencil, J.; Mcenaney, B.; Derbyshire, F., *Adsorbent Carbon Synthesis from Coals by Phosphoric-Acid Activation*. Carbon, 1992. **30**(7) 1089-1096.
7. Laine, J.; Calafat, A.; Labady, M., *Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric-Acid*. Carbon, 1989. **27**(2) 191-195.
8. Evans, M.J.B.; Halliop, E.; McDonald, J.A.F., *The production of chemically-activated carbon*. Carbon, 1999. **37**(2) 269-274.
9. Harrison, B.H.; Barton, S.S.; Dacey, J.R.; Sellors, J.R., *Characterization of Super-Activated Carbons*. Journal of Colloid and Interface Science, 1979. **71**(2) 367-374.
10. Otowa, T.; Nojima, Y.; Miyazaki, T., *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification*. Carbon, 1997. **35**(9) 1315-1319.
11. Carvalho, A.P.; Gomes, M.; Mestre, A.S.; Pires, J.; de Carvalho, M.B., *Activated carbons from cork waste by chemical activation with K₂CO₃. Application to adsorption of natural gas components*. Carbon, 2004. **42**(3) 672-674.
12. Hayashi, J.; Horikawa, T.; Muroyama, K.; Gomes, V.G., *Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃: preparation and characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, 2002. **55** 63-68.
13. Arriagada, R.; Garcia, R.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F., *Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from Eucalyptus globules and peach stones*. Microporous Materials, 1997. **8** 123-130.
14. Martins, A.F.; Cardoso, A.L.; Stahl, J.A.; Diniz, J., *Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent*. Bioresource Technology, 2007. **98** 1095-1100.
15. Zhang, T.; Walawender, W.; Fan, L.T.; Fan, M.; Daugaard, D.; Brown, R.C., *Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation*. Chemical Engineering Journal, 2004. **105** 53-59.
16. Martinez, M.L.; Torres, M.M.; Guzmán, C.A.; Maestri, D.M., *Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells*. Industrial Crops and Products, 2006. **23** 23-28.
17. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F., *Role of chemical activation in the development of carbon porosity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241** 15-25.
18. Spahis, N.; Addoun, A.; Mahmoudi, H.; Ghaffour, N., *Purification of water by activated carbon prepared from olive stones*. Desalination, 2008. **222** 519-527.

-
-
19. Attia, A.A.; Girgis, B.S.; Fathy, N.A., *Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies*. Dyes and Pigments, 2008. **76** 282-289.
 20. Galiatsatou, P.; Metaxas, M.; Kasselouri-Rigopoulou, V., *Adsorption of zinc by activated carbons prepared from solvent extracted olive pulp*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **B91** 187-203.
 21. Vázquez, P.; Pizzion, L.; Blanco, M.; Cáceres, C.; Thomas, H.; Arraigada, R.; Bendeزú, S.; Cid, R.; García, R., *NiMo(W)-based hydrotreatment catalysts supported on peach stones activated carbon*. Applied Catalysis A: General, 1999. **184** 303-313.
 22. Boonamnuyvitaya, V.; Sae-ung, S.; Tanthepanichakoon, W., *Preparation of activated carbons from coffee residue for adsorption of formaldehyde*. Separation and Purification Technology, 2005. **42** 159-168.
 23. Johnson, S.A.; Brigham, E.S.; Ollivier, P.J.; Mallouk, T.E., *Effect of micropore topology on the structure and properties of zeolite polymer replicas*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(11) 2448-2458.
 24. Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A., *Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(2) 609-615.
 25. Ma, Z.X.; Kyotani, T.; Tomita, A., *Synthesis methods for preparing microporous carbons with a structural regularity of zeolite Y*. Carbon, 2002. **40**(13) 2367-2374.
 26. Kyotani, T.; Ma, Z.X.; Tomita, A., *Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites*. Carbon, 2003. **41**(7) 1451-1459.
 27. Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F., *Catálise Heterogénea*. 2^a Edição revista e actualizada ed. 2007, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
 28. Neves, P.J.V.D.d., *Desenvolvimento de Catalisadores Mesoporosos para Aplicação na Química Fina no Âmbito da Química Verde*, in *Departamento de Química*. 2010, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa.
 29. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E., *On a theory of the van der Waals adsorption of gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940. **62** 1723-1732.
 30. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4) 603-619.
 31. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60** 309-319.
 32. Greeg, S.J.; Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2nd Edition ed. 1982, London: Academic Press.
 33. Noh, J.S.; Schwarz, J.A., *Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration*. Journal of Colloid and Interface Science, 1989. **130**(1) 157-164.
 34. Figueiredo, J.L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., Orfão, J. J. M., *Modification of the surface chemistry of activated carbons*. Carbon, 1999. **37**(9) 1379-1389.
 35. Gunzler, H.; Gremlich, H.U., *IR spectroscopy: an introduction*. 2002, Weinheim: Wiley-VCH.
 36. Rodríguez-Reinoso, F.; Martín-Martínez, J.M.; Prado-Burguete, C.; McEnaney, B., *A Standard Adsorption-Isotherm for the Characterization of Activated Carbons*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(3) 515-516.
 37. Mahata, N.; Pereira, M.F.R.; Suarez-Garcia, F.; Martínez-Alonso, A.; Tascon, J.M.D.; Figueiredo, J., *Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **324**(1-2) 150-155.
-
-

-
-
38. <http://www.iza-online.org/>.

Índice de Tabelas dos Anexos

Tabela A. 1 – Características dos reagentes utilizados na preparação e caracterização das amostras	II
Tabela A. 2 – Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra L/2:1/700	IV
Tabela A. 3 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/1:1/700	V
Tabela A. 4 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/2:1/700	VI
Tabela A. 5 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/0,5:1/700	VII
Tabela A. 6 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/1:1/600	VIII
Tabela A. 7 – Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/1:1/700(HNO ₃)	IX
Tabela A. 8 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NaY_AF_A....	X
Tabela A. 9 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NaY_AF_B..	XI
Tabela A. 10 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra HY_FF_500	XII
Tabela A. 11 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra HY_FF_900	XIII
Tabela A. 12 - Valores relativos às isotérmicas de adsorção de CO ₂ a 0 °C das amostras preparadas a partir de biomassa	XIV

Anexo I – Características dos Reagentes

Tabela A. 1 – Características dos reagentes utilizados na preparação e caracterização das amostras

Reagentes	Fórmula Química	Fornecedor	Grau de Pureza (%)	Massa Molecular (g/mol)	Densidade
Ácido Flurídrico	HF	Riedel-de Haën	40	20,01	1L = 1,14 Kg
Álcool Furfurílico	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H.H ₂ O	Sigma-Aldrich	98	98,10	1,833-1,837
Butanol	C ₄ H ₁₀ O	BDH Limited Poole England	99,5	74,12	0,8
Carbonato de Potássio	K ₂ CO ₃	Sigma-Aldrich	99	138,21	2,428
Cloreto de Amónia	NH ₄ Cl	Merck	99,8	53,49	-
Etanol	C ₂ H ₆ OH	Sigma-Aldrich	96	46,07	0,789
Fenol	C ₆ H ₅ OH	Riedel-de Haën	99,5	94,11	-
Nitrato de Prata	AgNO ₃	V. Reis, Limitada	99	169,8	-
Paraformaldeído	(CH ₂ O) _n (n=8-100)	Acros Organics	96	-	-
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	Sigma-Aldrich	99,5	92,14	0,865

Anexo II. Instalação Volumétrica para estudos de adsorção da FCUL

Os ensaios de adsorção de CO₂ a 0 °C foram realizados na instalação volumétrica para estudos de adsorção da FCUL. Esta instalação é feita em *pyrex* e o seu esquema encontra-se na Figura A. 1.

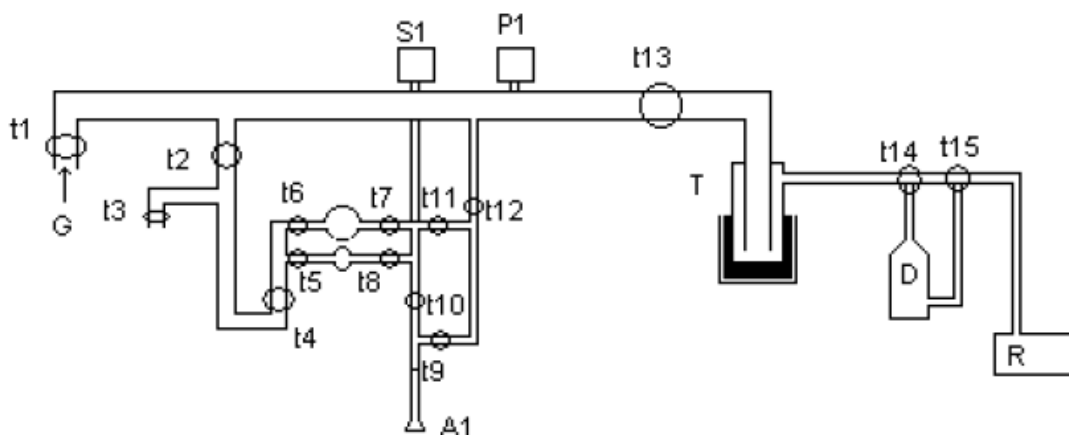


Figura A. 1 – Esquema da instalação volumétrica onde foram realizados os ensaios de adsorção de CO₂ para a caracterização das amostras de carvão activado. (A1) Célula com a amostra, (G) Entrada de Gás, (t2-t4) torneiras não lubrificadas, (t1,t5-t15) torneiras lubrificadas, (S1) sensor Baratron (0-1,33×10⁵ Pa) (P1) cabeça de medida de vácuo, (T) condensador de vapores ("trap"), (D) bomba difusora, (R) bomba rotativa.

Nestes ensaios a amostra foi colocada dentro de uma célula de vidro e submetida a uma desgaseificação de modo a eliminar gases e vapores que possam resultar de adsorções, absorções ou contaminações. No processo de desgaseificação foi usado um forno com controlador de tempo, temperatura e velocidade de aquecimento. As amostras foram aquecidas durante 7h a 120 °C e a sua pesagem, antes e depois da desgaseificação, deve ser rigorosa, numa balança analítica digital. No início do ensaio pesou-se apenas a célula e de seguida o conjunto da célula com a amostra no seu interior. Estas massas incluem a massa do ar, por isso, após a desgaseificação, e antes de nova pesagem, introduziu-se N₂ para que as condições da nova pesagem sejam o mais possível semelhante às condições iniciais. É necessário também ter em conta que, até se efectuar a pesagem da amostra desgaseificada, não se deve tocar com as mãos directamente na célula.

Anexo III – Tabelas relativas aos ensaios de adsorção

Tabela A. 2 – Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra L/2:1/700

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)
0,0000	4,494	0,2782	12,943	0,8824	13,464
0,0003	6,722	0,3035	12,995	0,8317	13,423
0,0037	8,819	0,3263	13,034	0,7815	13,389
0,0050	9,040	0,3504	13,067	0,7003	13,347
0,0101	9,594	0,3753	13,098	0,6005	13,295
0,0212	10,244	0,4005	13,123	0,5004	13,236
0,0295	10,566	0,4254	13,147	0,4007	13,138
0,0389	10,852	0,4505	13,168	0,3001	13,003
0,0498	11,121	0,5006	13,205	0,1992	12,701
0,0625	11,380	0,5505	13,238	0,0980	11,922
0,0745	11,584	0,6006	13,269	0,0499	11,133
0,0880	11,783	0,6506	13,296		
0,1007	11,943	0,7006	13,324		
0,1259	12,205	0,7507	13,351		
0,1529	12,423	0,8007	13,380		
0,1789	12,585	0,8507	13,418		
0,2036	12,707	0,9001	13,467		
0,2516	12,875	0,9497	13,553		

Tabela A. 3 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/1:1/700

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$	p/p^0	$n_{ads} (mmol/g)$
0,0000	6,745	0,2777	16,680	0,8829	17,211
0,0001	8,985	0,3028	16,725	0,8319	17,161
0,0007	11,195	0,3260	16,759	0,7816	17,128
0,0069	13,191	0,3502	16,791	0,7004	17,087
0,0096	13,498	0,3752	16,819	0,6005	17,041
0,0194	14,174	0,4003	16,844	0,5005	16,986
0,0324	14,699	0,4253	16,867	0,4014	16,858
0,0417	14,966	0,4502	16,887	0,2995	16,731
0,0493	15,143	0,5003	16,920	0,1989	16,482
0,0625	15,393	0,5502	16,951	0,1026	15,905
0,0755	15,588	0,6002	16,978	0,0499	15,159
0,0883	15,747	0,6502	17,004		
0,1012	15,884	0,7002	17,029		
0,1258	16,092	0,7502	17,056		
0,1526	16,263	0,8001	17,086		
0,1784	16,391	0,8501	17,123		
0,2029	16,487	0,8999	17,182		
0,2512	16,623	0,9493	17,316		

Tabela A. 4 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/2:1/700

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$
0,0000	6,752	0,2772	17,742	0,9039	18,261
0,0001	8,995	0,3023	17,789	0,8427	18,192
0,0005	11,214	0,3257	17,826	0,7959	18,155
0,0041	13,280	0,3500	17,859	0,7000	18,112
0,0049	13,440	0,3749	17,889	0,5997	18,063
0,0098	14,155	0,3999	17,914	0,5000	18,009
0,0197	14,924	0,4249	17,938	0,4007	17,900
0,0318	15,493	0,4499	17,959	0,2997	17,771
0,0437	15,877	0,4999	17,992	0,1992	17,506
0,0488	16,012	0,5497	18,024	0,0987	16,824
0,0624	16,308	0,5998	18,048	0,0500	16,022
0,0753	16,532	0,6501	18,073		
0,0882	16,717	0,7002	18,096		
0,1010	16,869	0,7501	18,122		
0,1258	17,104	0,8001	18,151		
0,1524	17,292	0,8500	18,184		
0,1781	17,430	0,8998	18,233		
0,2025	17,534	0,9495	18,336		
0,2510	17,682				

Tabela A. 5 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/0,5:1/700

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$
0,0000	4,494	0,3027	11,508	0,8823	11,869
0,0002	6,729	0,3260	11,539	0,8317	11,837
0,0053	8,778	0,3503	11,564	0,7816	11,816
0,0104	9,189	0,3752	11,588	0,7003	11,790
0,0209	9,629	0,4003	11,606	0,6004	11,762
0,0303	9,880	0,4252	11,623	0,5004	11,726
0,0391	10,062	0,4503	11,637	0,4013	11,624
0,0499	10,243	0,5002	11,659	0,2994	11,523
0,0626	10,415	0,5502	11,680	0,1987	11,302
0,0753	10,558	0,6003	11,699	0,1001	10,800
0,0881	10,681	0,6502	11,716	0,0499	10,265
0,1009	10,787	0,7001	11,733		
0,1256	10,957	0,7502	11,752		
0,1523	11,100	0,8002	11,773		
0,1779	11,210	0,8501	11,803		
0,2026	11,296	0,9001	11,846		
0,2513	11,417	0,9496	11,937		
0,2775	11,469				

Tabela A. 6 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/1:1/600

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$
0,0000	4,500	0,3014	9,843	0,8941	10,130
0,0003	6,730	0,3258	9,863	0,8567	10,107
0,0114	8,501	0,3505	9,881	0,8002	10,085
0,0218	8,852	0,3755	9,898	0,7004	10,063
0,0319	9,023	0,4006	9,912	0,6001	10,040
0,0440	9,164	0,4256	9,926	0,5003	10,017
0,0496	9,218	0,4507	9,939	0,4009	9,951
0,0627	9,316	0,5008	9,956	0,2996	9,894
0,0761	9,393	0,5507	9,972	0,2049	9,802
0,0882	9,453	0,6009	9,988	0,1001	9,574
0,1009	9,506	0,6510	10,001	0,0499	9,302
0,1255	9,583	0,7009	10,015		
0,1512	9,646	0,7511	10,031		
0,1764	9,695	0,8012	10,046		
0,2013	9,735	0,8511	10,069		
0,2507	9,793	0,9013	10,102		
0,2763	9,820	0,9497	10,174		

Tabela A. 7 – Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NL/1:1/700(HNO₃)

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$	p/p^0	$n_{ads} \text{ (mmol/g)}$
0,0001	6,749	0,2773	14,868	0,9043	15,605
0,0004	8,973	0,3025	14,921	0,8432	15,532
0,0046	11,006	0,3260	14,963	0,7964	15,493
0,0050	11,077	0,3503	15,002	0,7006	15,435
0,0102	11,706	0,3753	15,038	0,6008	15,373
0,0191	12,294	0,4004	15,072	0,5005	15,298
0,0323	12,820	0,4254	15,103	0,4012	15,148
0,0423	13,103	0,4504	15,131	0,2994	14,995
0,0494	13,268	0,5004	15,178	0,1997	14,725
0,0626	13,521	0,5503	15,223	0,0978	14,064
0,0751	13,713	0,6005	15,264	0,0492	13,334
0,0881	13,882	0,6505	15,303		
0,1009	14,022	0,7001	15,342		
0,1258	14,242	0,7502	15,381		
0,1523	14,419	0,8002	15,425		
0,1779	14,553	0,8502	15,475		
0,2025	14,656	0,9001	15,545		
0,2511	14,804	0,9496	15,687		

Tabela A. 8 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NaY_AF_A

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)
0,0000	2,2470	0,2808	8,8423	0,8883	12,5280
0,0013	4,4308	0,3062	8,9826	0,8349	12,3556
0,0019	4,6855	0,3285	9,1062	0,7840	12,2294
0,0050	5,2686	0,3508	9,2254	0,7016	12,0513
0,0100	5,7192	0,3756	9,3587	0,6019	11,8124
0,0202	6,2013	0,4009	9,4917	0,5033	11,4216
0,0320	6,5416	0,4259	9,6214	0,4039	10,4281
0,0438	6,7943	0,4509	9,7523	0,2975	9,8806
0,0492	6,8901	0,4999	10,0084	0,1989	9,2295
0,0626	7,0959	0,5511	10,2804	0,0967	8,2313
0,0742	7,2507	0,6002	10,5531	0,0475	7,4332
0,0880	7,4118	0,6503	10,8443		
0,1003	7,5440	0,7005	11,1429		
0,1254	7,7804	0,7507	11,4349		
0,1513	7,9963	0,8005	11,7191		
0,1770	8,1865	0,8504	12,0120		
0,2026	8,3638	0,9000	12,3523		
0,2502	8,6644	0,9484	12,8761		

Tabela A. 9 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra NaY_AF_B

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)
0,0001	2,2428	0,3046	7,5297	0,8872	9,7821
0,0033	4,3730	0,3270	7,6060	0,8339	9,6189
0,0048	4,5776	0,3501	7,6852	0,7829	9,5037
0,0102	4,9998	0,3753	7,7676	0,7006	9,3552
0,0210	5,4300	0,4002	7,8441	0,6007	9,1892
0,0300	5,6553	0,4251	7,9229	0,5011	8,9954
0,0388	5,8248	0,4502	7,9998	0,4042	8,5811
0,0499	5,9996	0,4996	8,1484	0,2948	8,2270
0,0626	6,1624	0,5501	8,3019	0,1989	7,7933
0,0745	6,2895	0,6002	8,4536	0,1038	7,1022
0,0879	6,4169	0,6500	8,6101	0,0476	6,3782
0,1006	6,5222	0,7002	8,7685		
0,1255	6,7040	0,7498	8,9397		
0,1516	6,8632	0,8000	9,1291		
0,1771	7,0015	0,8497	9,3513		
0,2027	7,1242	0,8993	9,6409		
0,2503	7,3278	0,9477	10,1145		
0,2792	7,4374				

Tabela A. 10 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra HY_FF_500

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)
0,0000	50,3767	0,2782	270,3882	0,9062	324,3946
0,0001	100,6496	0,3034	272,7296	0,8491	320,1815
0,0008	149,9205	0,3263	274,7729	0,8038	317,8725
0,0082	192,2115	0,3500	276,7830	0,7009	313,9051
0,0097	195,5711	0,3749	278,7687	0,6009	310,2606
0,0203	210,2326	0,3999	280,6854	0,5006	306,1826
0,0327	220,2654	0,4248	282,6054	0,4007	300,9604
0,0427	226,0584	0,4498	284,4905	0,3005	294,0570
0,0495	229,3449	0,4995	287,8302	0,1992	283,5386
0,0627	234,6507	0,5493	291,3573	0,1019	264,9975
0,0748	238,6731	0,5998	294,7069	0,0474	244,1576
0,0879	242,4322	0,6493	298,1103		
0,1005	245,5816	0,6995	301,5225		
0,1255	250,7976	0,7491	305,2471		
0,1522	255,3278	0,8005	309,0131		
0,1776	259,1071	0,8497	313,3008		
0,2023	262,2703	0,8997	319,0789		
0,2503	267,6451	0,9486	328,9572		

Tabela A. 11 - Valores relativos à isotérmica de adsorção de azoto a -196 °C da amostra HY_FF_900

Adsorção				Dessorção	
p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)	p/p^0	n_{ads} (mmol/g)
0,0001	6,749	0,2773	14,868	0,9043	15,605
0,0004	8,973	0,3025	14,921	0,8432	15,532
0,0046	11,006	0,3260	14,963	0,7964	15,493
0,0050	11,077	0,3503	15,002	0,7006	15,435
0,0102	11,706	0,3753	15,038	0,6008	15,373
0,0191	12,294	0,4004	15,072	0,5005	15,298
0,0323	12,820	0,4254	15,103	0,4012	15,148
0,0423	13,103	0,4504	15,131	0,2994	14,995
0,0494	13,268	0,5004	15,178	0,1997	14,725
0,0626	13,521	0,5503	15,223	0,0978	14,064
0,0751	13,713	0,6005	15,264	0,0492	13,334
0,0881	13,882	0,6505	15,303		
0,1009	14,022	0,7001	15,342		
0,1258	14,242	0,7502	15,381		
0,1523	14,419	0,8002	15,425		
0,1779	14,553	0,8502	15,475		
0,2025	14,656	0,9001	15,545		
0,2511	14,804	0,9496	15,687		

Tabela A. 12 - Valores relativos às isotérmicas de adsorção de CO₂ a 0 °C das amostras preparadas a partir de biomassa

Amostra									
L/2:1/700		NL/1:1/700		NL/0,5:1/700		NL/2:1/700		NL/1:1/700(HNO ₃)	
p/p^0	V _{ads} (cm ³ /g)	p/p^0	V _{ads} (cm ³ /g)	p/p^0	V _{ads} (cm ³ /g)	p/p^0	V _{ads} (cm ³ /g)	p/p^0	V _{ads} (cm ³ /g)
0,0003	0,0143	0,0001	0,0121	0,0002	0,0210	0,0002	0,0116	0,0002	0,0145
0,0005	0,0209	0,0002	0,0194	0,0003	0,0333	0,0003	0,0199	0,0003	0,0253
0,0008	0,0287	0,0005	0,0283	0,0005	0,0478	0,0005	0,0249	0,0005	0,0366
0,0011	0,0364	0,0007	0,0377	0,0008	0,0572	0,0008	0,0347	0,0008	0,0482
0,0014	0,0439	0,0011	0,0492	0,0011	0,0700	0,0012	0,0461	0,0012	0,0603
0,0018	0,0524	0,0016	0,0587	0,0016	0,0838	0,0016	0,0572	0,0017	0,0740
0,0022	0,0616	0,0021	0,0691	0,0022	0,1002	0,0022	0,0663	0,0022	0,0892
0,0030	0,0728	0,0028	0,0809	0,0029	0,1147	0,0030	0,0794	0,0029	0,1047
0,0037	0,0828	0,0035	0,0932	0,0037	0,1274	0,0038	0,0908	0,0036	0,1170
0,0046	0,0935	0,0045	0,1053	0,0046	0,1439	0,0047	0,1028	0,0046	0,1343
0,0055	0,0980	0,0054	0,1172	0,0055	0,1604	0,0055	0,1107	0,0055	0,1555
0,0062	0,1056	0,0061	0,1246	0,0062	0,1724	0,0063	0,1084	0,0061	0,1648
0,0069	0,1089	0,0068	0,1319	0,0069	0,1856	0,0067	0,1199	0,0067	0,1782
0,0085	0,1202	0,0083	0,1450	0,0084	0,2032	0,0083	0,1348	0,0082	0,1989
0,0098	0,1338	0,0096	0,1577	0,0097	0,2221	0,0097	0,1471	0,0097	0,2147
0,0132	0,1533	0,0129	0,1793	0,0131	0,2524	0,0131	0,1705	0,0130	0,2464
0,0160	0,1751	0,0158	0,1992	0,0159	0,2776	0,0159	0,1936	0,0159	0,2754
0,0187	0,1869	0,0185	0,2123	0,0186	0,2971	0,0186	0,2071	0,0185	0,2955
0,0208	0,1983	0,0207	0,2251	0,0208	0,3214	0,0209	0,2196	0,0207	0,3164
0,0224	0,2024	0,0222	0,2316	0,0222	0,3271	0,0224	0,2294	0,0223	0,3270
0,0236	0,2051	0,0235	0,2388	0,0235	0,3386	0,0237	0,2357	0,0235	0,3389
		0,0282	0,2580	0,0282	0,3730	0,0284	0,2558	0,0281	0,3664